











LEHRBUCH

DER

CHEMISCH-ANALYTISCHEN

TITRIRMETHODE.

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

LEHRBUCH

DER

CHEMISCH-ANALYTISCHEN

TITRIRMETHODE.

NACH

EIGENEN VERSUCHEN UND SYSTEMATISCH DARGESTELLT

VON

FRIEDRICH MOHR,

Doctor der Philosophie und Medicin, Königl. Preuss. Medicinalrathe, pharmaceutischem Mitgliede des Medicinal-Collegiums zu Coblenz, der pharmaceutischen Gesellschaften zu London, Brüssel, St. Petersburg und vieler gelehrten Gesellschaften correspondirendem und Ehrenmitgliede, Ritter des rothen Adlerordens vierter Classe.

FÜR

CHEMIKER, ÄRZTE UND PHARMACEUTEN,
BERG- UND HÜTTENMÄNNER, FABRIKANTEN, AGRONOMEN,
METALLURGEN, MÜNZBEAMTE ETC.

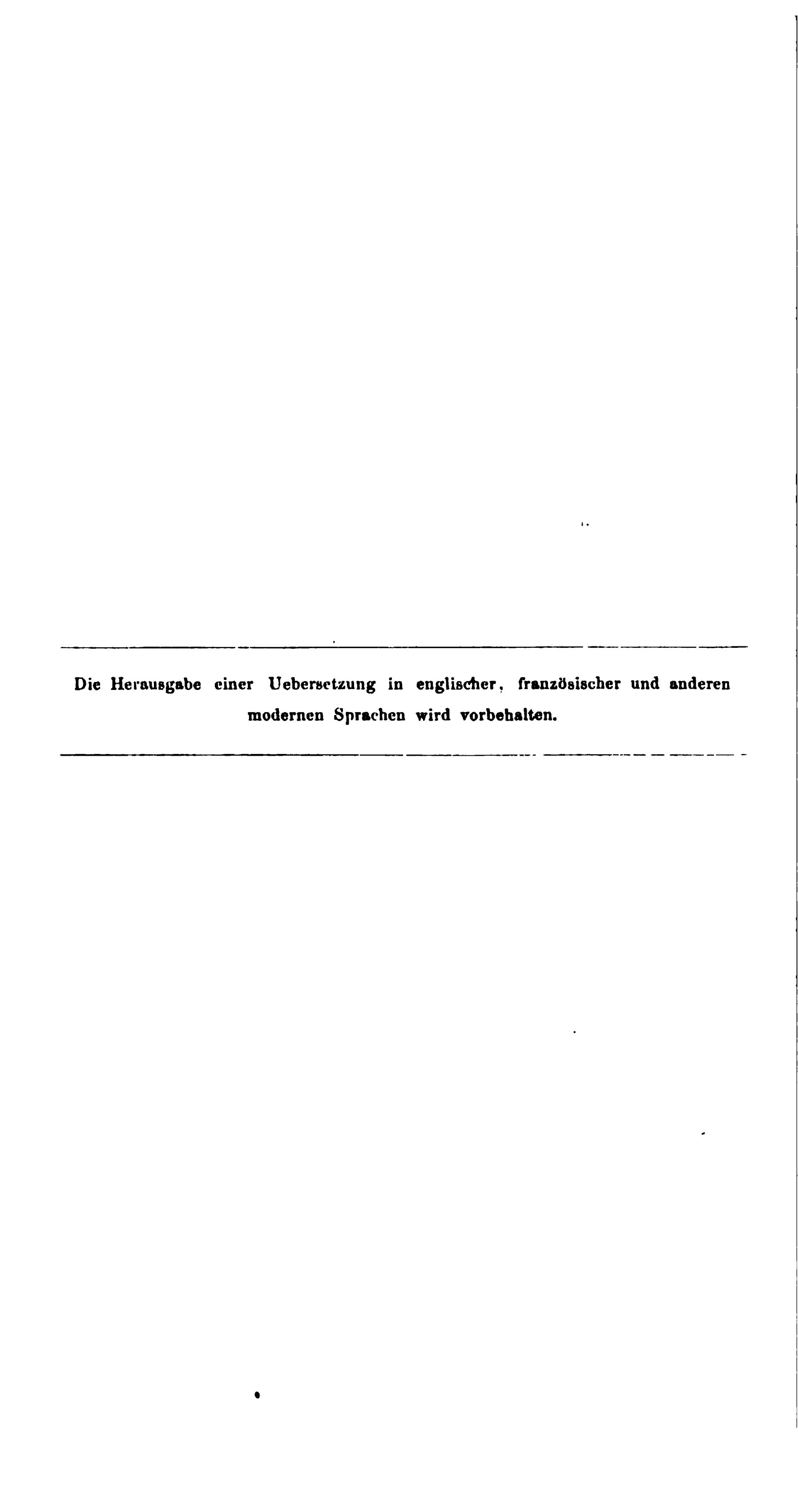
ZWEITE DURCHAUS UMGEARBEITETE AUFLAGE.

MIT 182 IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN UND ANGEHÄNGTEN BERECHNUNGSTABELLEN.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1 8 6 2.



VORREDE ZUR ERSTEN AUFLAGE.

Die maassanalytischen Methoden waren bis jetzt nur als vereinzelte Verfahrungsarten und Hülfen der Analyse veröffentlicht und angewendet worden. Ich unternehme es, die einzelnen Arbeiten unter einem gemeinschaftlichen Gesichtspunkte zu sammeln und nach einem Systeme darzustellen. Dabei will ich jedoch von vornherein die Ansicht ablehnen, als betrachte ich die Maassanalyse als eine besondere Wissenschaft, und als sei schon damit etwas gewonnen, wenn man eine gute Gewichtsanalyse in eine Maassanalyse verwandelt habe. Im Gegentheil mögte ich gleich aussprechen, dass die chemische Analyse nur ein Ganzes ist, dass die verschiedenen Methoden sich ergänzen, bestätigen und begründen sollen, und dass die Gewichtsanalyse immer die Grundlage bleibt.

Die Vorzüge der Maassanalyse sind bedeutende Ersparniss an Zeit und Mühe, in den meisten Fällen gleich scharfe, in sehr vielen schärfere und genauere Resultate. Diese Vorzüge dürfen nicht aus den Augen gelassen werden, und es erklären sich aus dem Bestreben, sie zu erlangen, eine grosse Anzahl von Verirrungen, wo neu aufgestellte Titrirmethoden nicht nur weniger sicher und genau, ja sogar nicht einmal kürzer als die Gewichtsanalyse waren. Dieser Vorwurf trifft häufig jene Fälle, wo man durch analytische Operationen einen Körper ausgeschieden hatte, und nun denselben wieder löste, um ihn durch eine Maassanalyse zu bestimmen, während man ihn ganz einfach hätte wägen können.

Ich habe mir deshalb häufig die Frage gestellt, ob durch irgend eine Methode gegen die bekannten Verfahrungsarten der gewöhnlichen Analyse etwas gewonnen worden sei.

Wenn die Gewichtsanalyse in vielen Fällen weit zeitraubender und umständlicher ist, so hat sie doch einen bis jetzt nicht genug hervorgehobenen Vorzug, dass sie dem Chemiker bekannte erkennbare Stoffe als Gewährleistung seiner Arbeit in die Hand giebt. Die Beschaffenheit des Chlorsilbers, des schwefelsauren Baryts, des metallischen Kupfers, des chromsauren Bleioxyds und anderer Stoffe geben dem mit den Erscheinungen Vertrauten die Gewissheit, dass er die bewussten Stoffe in Händen habe.

Bei der Maassanalyse liegt uns diese Sicherheit viel ferner. Die meisten Oxydule entfärben in gleicher Art das übermangansaure Kali, alle Salzbilder erzeugen in gewissen Arbeiten die blaue Farbe der Jodstärke, alle Säuren färben das Lackmuspigment roth, und alle Basen das rothe blau. Es muss also hier noch mehr Garantie geleistet werden, wenn man aus einer Erscheinung ein ganz bestimmtes Zahlenresultat ableiten will. Die Maassanalyse ist deshalb in unsicheren Händen ein äusserst gefährliches Hülfsmittel, mit dem man bei mangelnder Umsicht und Vorsicht weit grössere Fehler als mit der Gewichtsanalyse begehen kann. Ich habe mein besonderes Augenmerk auf diese Garantien gerichtet, und die Zuverlässigkeit einer Methode immer aus directen quantitativen Bestimmungen bekannter Mengen reiner Stoffe abgeleitet. Wenn diese Zweifel gehoben sind, so ist die Maassanalyse das werthvollste Geschenk, was die Chemie der neueren Zeit der Agricultur und Physiologie, der Technologie und Hüttenkunde, überhaupt der Menschheit gemacht hat. Sie vervielfältigt die Hände und die Zahl der von ihnen zu erlangenden Resultate, sie erlaubt Untersuchungen während des Fortganges einer technischen Operation vorzunehmen, die darauf vom grössten Einflusse sind; sie ist ein Mikroskop, womit man Zahlen augenblicklich sieht, welche man sonst mühsam erringen musste. Es können nun Fragen gestellt werden, die man früher einem Chemiker vom Fache nicht stellen konnte, wenn er zu ihrer Beantwortung ganze Tage gebrauchte. Der Nutzen chemischer Thatsachen wird aus den Laboratorien der Chemiker in das Leben hinabsteigen, da diejenigen, denen es nicht um Pflege der Wissenschaft zu thun ist, für einzelne Operationen leicht Uebung genug erlangen können, um die Wissenschaft praktisch nutzbar zu machen. Das Lehrbuch der Wissenschaft hat alle diese Ge-

währleistungen zu übernehmen, während die Praxis dieselben ausbeutet.

Eine grosse Erschwerung der Methode waren die sehr abweichenden Stärken der Maassflüssigkeiten. Während die Arbeiten in den Händen der Chemiker abnahmen, häuften sich die Flaschen im Laboratorium zu einer unbequemen Masse an. Jeder Entdecker einer Methode gab seinen Maassflüssigkeiten entweder eine ganz beliebige Stärke oder eine solche, die nur mit dem gerade zu untersuchenden Stoffe in einem ganz einfachen Verhältnisse stand. Wir erhielten da ganz verschiedene Probesäuren für Kali, Natron, Kalk, andere Lösungen des doppelt chromsauren Kalis für Eisen, für Jod, für Zinn. Um aus dieser Verwirrung herauszukommen, habe ich ein eigentliches System durchgeführt, welches mit der Art der Berechnung ein Ganzes ausmacht. Bestimmte Maassflüssigkeiten giebt es nunmehr von zweierlei Art. Das Litre enthält entweder 1 Atom, das kleine Atomgewicht in Grammen ausgedrückt, oder $^1/_{10}$ Atom wirksamer Substanz. Veränderliche Flüssigkeiten, wie die Lösungen des übermangansauren Kalis, des Zinnchlorürs und ähnliche, erhalten gar keine bestimmte Stärke, sondern man bestimmt den Tagestitre.

Da man mit Raumtheilen misst, so soll man auch mit Raumtheilen rechnen. Es ist eine umständliche und zeitraubende Methode, erst den Gehalt der Maassflüssigkeiten zu berechnen, und dann nach dem Atomgewicht die gesuchte Substanz. Die verbrauchten Cubikcentimeter Probeflüssigkeit geben mit dem tausendsten oder zehntausendsten Theile eines Atoms einer Substanz multiplicirt das Grammengewicht dieser selben Substanz. Diese Multiplication ist durch die dem Ende angehängten Tafeln, deren laufende Nummern mit jenen in den Rubriken der Capitel übereinstimmen, im Voraus ausgeführt und führt dann zu einer Addition. Flüssigkeiten, welche keine bestimmte Stärke haben, führen immer auf ein bestimmtes Gewicht der titregebenden Substanz. Durch eine Multiplication mit einer vorher berechneten Zahl findet man das Gewicht der gesuchten Substanz. In dieser Art ist die Mehrzahl aller Methoden und Thatsachen in ein System gebracht, und für eine neu einzuführende Substanz, ehe man sie kennt, die Stärke ihrer Lösung im Voraus gegeben, und eben so kann dieselbe Substanz nur in einer einzigen Lösung für alle Stoffe vorkommen.

Eine andere Sorge betraf die Messinstrumente. Ich habe bei

den Büretten eine neue Form eingeführt, welche sich bis jetzt des allgemeinsten Beifalles und grosser Verbreitung zu erfreuen hatte. Die dabei vorkommende elastische Klemme hat im Laboratorium des Chemikers die mannigfaltigsten Anwendungen zum Durchlassen und Absperren von Gasarten und Flüssigkeiten gefunden. Wenn die Maassanalyse wirklich abkürzend sein sollte, so mussten die Volumina unmittelbar an der Röhre abgelesen werden können. Um dies mit der grössten Sicherheit thun zu können, musste die Methode der Theilung der Röhren vervollkommnet werden.

In Betreff des materiellen Inhaltes wird der sachkundige Leser eine umfangreiche Kritik des Vorhandenen und manches Neue bemerken.

Die Alkalimetrie ist durch Beseitigung der Kohlensäure zu einer Schärfe gelangt, welche die strengsten analytischen Operationen sonst nur auszuzeichnen pflegte. Die Bestimmung der alkalischen Erden durch eine titrirte Salpetersäure, die Bestimmung der Kohlensäure durch den alkalimetrischen Werth des mitgefällten Baryts, die Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure, des Essigäthers sind wesentlich neu.

Das Chamäleon hat in dem neu eingeführten schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniak eine neue unveränderliche Titresubstanz erhalten, und es ist dadurch diese so scharfe und leichte Analyse bis zu einer bis dahin nicht geahnten Ausdehnung gelangt. Die Braunstein- und Eisenanalyse hat neben höchster Schärfe eine grosse Leichtigkeit der Handhabung erlangt. Die Messung des im Wasser absorbirten Sauerstoffs ist zum erstenmale vorgetragen.

Die Chromanalyse hat in dem Zinnchlorür-Chlorammonium eine neue unveränderliche Titresubstanz erhalten *), und endlich ist die von dem Verfasser angegebene Arsenikanalyse auf die meisten Oxydations- und Reductionserscheinungen mit absolutem Erfolg angewendet worden. Es sind jetzt in dieser Analyse zwei haltbare unveränderliche Stoffe als gegenwirkend gegeben, und die Operationen gegen gleichlaufende Methoden mit derselben Schärfe des Resultats auf die Hälfte abgekürzt.

Was die Form der Darstellung betrifft, so glaube ich erwähnen zu müssen, dass ich mich bemüht habe, den Gegenstand überall mit der grössten Deutlichkeit zu behandeln, dass er nicht nur dem Chemiker vom Fach, sondern auch dem Fabrikanten, dem

*) Gilt nicht mehr.

praktischen Berg- und Hüttenmanne leicht verständlich ist. Es bleibt Demjenigen, welcher die Chemie nicht als Wissenschaft betreibt, ganz freigestellt, sich das Verständniss des Zusammenhanges oder auch nur die praktischen Resultate und Methoden der Analyse anzueignen und sich wegen der Begründung auf die Angaben der Wissenschaft zu verlassen. Gerade für diese Analysen, welche bestimmt sind, von Technikern ausgeübt zu werden, sind die einfachsten, unzweideutigsten und leichtesten Methoden gesucht worden. Die Analysen des Braunsteins, der Eisenerze, der Schlacken, des Chlorkalks, der Soda, der Pottasche, die Bestimmung des Kalks im Mergel, im Brunnenwasser sind zu einer so grossen Leichtigkeit gelangt, dass sie selbst in wenig geübten Händen zu sicheren Resultaten führen können.

Die Entwickelung dieses Zweiges der Wissenschaft ist so ungemein rasch, dass jetzt bei Ausgabe des Werkes einige Methoden schon nicht mehr dieselbe Bedeutung haben, die sie während der Bearbeitung hatten, was in Betreff der Beurtheilung nicht ausser Augen zu lassen ist.

Mit Vergnügen sage ich auch Herrn Bosse (Assistenten am chemischen Laboratorium des Collegii Carolini zu Braunschweig) meinen Dank für die sachkenntnissreiche Revision des Werkes und Durchrechnung sämmtlicher Analysen.

Coblenz, im Juli 1855.

Dr. Mohr.

VORREDE ZUR ZWEITEN AUFLAGE.

Das Lehrbuch der Titrirmethode erscheint hier in einer zweiten, vollkommen umgearbeiteten Auflage. Der Verfasser war sich dessen wohl bewusst, dass die erste Auflage durch die während des Druckes hinzukommenden Erweiterungen und Verbesserungen gleichsam in Unordnung gerathen war. Es war aber doch immer vorzuziehen, die Ordnung zu stören, als einen werthvollen Beitrag zur Methode ganz zu unterdrücken. Durch Anbauen, theilweises Niederreissen, Wiederaufbauen hatte das Werk

die Gestalt jener mittelalterigen Burg angenommen, als welche uns Goethe die Newton'sche Farbentheorie beschreibt. Die neue Auflage erscheint deshalb auch sogleich ganz, und nicht in zwei Abtheilungen. Das Zusammengehörige ist vereinigt, das Zweifelhafte entfernt, das Neue an die passende Stelle eingeschaltet worden. Eine Durchsicht der neuen Auflage wird Jedem die Unmöglichkeit zeigen, durch ein blosses Ergänzungsheft die erste Auflage zu vervollständigen, da die Veränderungen nicht bloss in Zusätzen, sondern in eben so bedeutenden Auslassungen bestehen. So wurde die Methode: „Chromsaures Kali gegen Zinnoxydul" ganz weggelassen, „Arsenigsaures Natron gegen Jod" sehr beschränkt, dagegen die neuen Methoden: „Chromsäure gegen Eisenoxydul", „Jod gegen unterschwefligsaures Natron": aufgenommen. Grössere Sicherheit bedingt grössere Kürze. So sind die 43 Bogen der ersten Auflage bei bedeutend reicherem Inhalte auf 37 Bogen untergebracht worden. Eine genauere Durchsicht der einzelnen Abschnitte, speciell „Arsenige Säure gegen Jod", wird zeigen, dass der Verfasser die von ihm selbst entdeckten und empfohlenen Methoden hierbei nicht geschont hat.

Zu den Instrumenten ist ein sehr werthvolles, die Stehbürette mit Blasekugel, hinzugekommen. In den Atomgewichten sind nur unwesentliche Aenderungen vorgekommen.

Die neuesten Untersuchungen von Stas haben bestätigt, dass Chlor und Silber nicht auf ganze Zahlen zurückgeführt werden können, weshalb dies auch nicht geschehen ist.

Schliesslich ist auch eine allgemeine Abhandlung über die Erfindung und Feststellung neuer maassanalytischer Methoden, das Resultat vieljähriger Erfahrung, hinzugekommen.

Coblenz, im October 1861.

Dr. Mohr.

INHALTSVERZEICHNISS.

Beim Gebrauche zu beachten.

Die Normaltemperatur der Flüssigkeiten ist 14° R. = 17,5° Cent.

Die Atomgewichte sind die sogenannten kleinen, H = 1; Wasser = H O.

CC. bedeutet Cubikcentimeter.

Grm. bedeutet Gramm.

1 Litre = 1000 CC.

1 CC. = 1 Grm. dest. Wasser bei 14° R. = 17,5° Cent.

Normalflüssigkeit bedeutet eine Lösung, welche 1 Atom Substanz, in Grammen ausgedrückt, in 1 Litre enthält.

Zehntel-Normalflüssigkeit bedeutet eine Lösung, welche $^1/_{10}$ Atom Substanz, in Grammen ausgedrückt, auf 1 Litre enthält oder mit $^1/_{10}$ Atom eines darin enthaltenen Körpers (z. B. Sauerstoff) wirkt.

Die Substanz wird immer im Atomgewicht des zu suchenden Körpers abgewogen, und zwar für normale Flüssigkeiten zu $^1/_{10}$ Atom, für zehntel-normale zu $^1/_{100}$ Atom.

Die Vollpipetten werden mit Anstrich ablaufen gelassen.

Atomgewichte.

Namen.	Zeichen.	Atomgewicht H = 1. (Wasser = HO)
Aluminium	Al	13,63
Antimon	Sb	122
Arsenik	As	75
Baryum	Ba	68,5
Blei	Pb	103,57
Boron	B	11,04
Brom	Br	80
Cadmium	Cd	56
Calcium	Ca	20
Cer	Ce	46
Chlor	Cl	35,46
Chrom	Cr	26,24
Eisen	Fe	28
Fluor	Fl	19
Gold	Au	196,67
Jod	J	127
Kalium	K	39,11
Kobalt	Co	29,49
Kohlenstoff	C	6
Kupfer	Cu	31,68
Lithium	Li	6,64
Magnesium	Mg	12
Mangan	Mn	27,57
Natrium	Na	23
Nickel	Ni	29,5
Palladium	Pd	53,24
Phosphor	P	31,36
Platin	Pt	98,94
Quecksilber	Hg	100
Sauerstoff	O	8
Schwefel	S	16
Silber	Ag	107,97
Silicium (SiO_2)	Si	14,81
Stickstoff	N	14
Strontium	Sr	43,67
Uran	Ur	59,4
Wasserstoff	H	1
Wismuth	Bi	208
Zink	Zn	32,53
Zinn	Sn	59

Erster Abschnitt.

Die Instrumente.

Einleitung.

Die Titrirmethode oder Maassanalyse, volumetrische Analyse §. 1. bezweckt chemische quantitative Analysen, auf leicht erkennbare, durch die Augen wahrnehmbare Erscheinungen gestützt, zu vollenden. Die anzuwendenden Flüssigkeiten haben einen bestimmten vorher festgestellten Gehalt oder Titre, woher der Name, und die angewendeten Mengen werden durch graduirte Glasröhren gemessen. Die Titrirmethode erlaubt, viele Analysen in weit kürzerer Zeit und mit weit geringerer Mühe als nach der üblichen Gewichtsmethode zu vollenden, in den meisten Fällen auch mit einer weit grösseren Schärfe und Uebereinstimmung. Durch die Abkürzung der Zeit und der Operationen sind die Analysen viel weniger Zufälligkeiten und Unfällen unterworfen, welche nicht selten am Ende einer mühsamen Arbeit sich ereignen und die Resultate vieler Tage Arbeit vernichten. Von dem Range einer rein technischen Operation, mittelst deren die Güte der Pottasche und Soda ermittelt werden sollte, hat sie sich durch verbesserte Instrumente und Verfahrungsarten zur Bestimmung von Atomgewichten und der specifischen Gewichte von Gasarten erhoben. Indem sie die Anzahl der Mitarbeiter im chemischen Felde und in ihren Händen den Umfang und die Zuverlässigkeit der Resultate vermehrt, verspricht sie der Chemie im Allgemeinen das zu leisten, was der berühmte Liebig'sche Kaliapparat der organischen Chemie, und dadurch der Agricultur und Physiologie geleistet hat. Die Titrirmethode ist noch in ihrer vollsten Entwickelung. Jeder Tag bringt neue Bereicherungen, und jede neue gute Methode ist ein neuer Sinn, womit man chemisch wahrnehmen kann.

Titriren ist eigentlich ein Wägen ohne Wage, und dennoch sind alle Resultate nach dem Sinne des Ausspruchs der Wage verständlich. In letzter Instanz bezieht sich Alles auf eine Wägung. Man macht jedoch nur eine Wägung, wo man sonst viele zu machen hatte. Die Genauigkeit der einen Normalwägung ist in jedem mit der so bereiteten Flüssigkeit gemachten Versuche wiederholt. Mit einem Litre Probesäure kann man mehrere hundert Analysen machen. Die Darstellung von zwei und mehr

Litre Probeflüssigkeit erfordert aber nicht mehr Zeit und nicht mehr Wägungen als die von einem Litre. Man wägt also, wenn man Zeit und Musse hat, im Voraus, und gebraucht die Wägungen, wenn man arbeitet.

Die Entscheidung über die Vollendung einer Operation wird auf sichtbare Erscheinungen gestützt. Es ist entweder die Veränderung einer Farbe, wie bei der Alkalimetrie, das Entstehen eines Niederschlags, wie bei der Cyanbestimmung, das Aufhören der Bildung eines Niederschlags, wie bei der Silber- und Chlorbestimmung, das Eintreten einer Farbe, wie beim Chamäleon minerale, der Jodbestimmung und ähnlichen. Diese Kriterien sind nicht alle gleich an Werth, und um so besser, je weniger sie eine Unsicherheit lassen und je stärker die Erscheinung bei einer kleinen Menge zugesetzter Flüssigkeit eintritt. Das Aufsuchen neuer brauchbarer Erscheinungen ist eine Aufgabe der mit diesen Arbeiten beschäftigten Chemiker.

Bei jeder Arbeit aber werden gewisse Werkzeuge gebraucht, mittelst deren man die titrirte Flüssigkeit in die zu untersuchende bringt. Da man hierbei immer eine Zersetzung bis an ihre Grenze führt, und nicht, wie in der gewöhnlichen Analyse, mit Ueberschüssen des Fällungsmittels arbeitet, so müssen diese Werkzeuge ein sehr bestimmtes tropfenweises Ausgiessen gestatten. Die verschiedenen dazu benutzten Instrumente werden im folgenden Capitel behandelt werden.

Die Büretten.

§. 2. Von den verschiedenen in Anwendung gebrachten Büretten vereinigt die von dem Verfasser angegebene Quetschhahnbürette sehr viele Vorzüge.

Sie besteht aus einer möglichst cylindrischen Glasröhre, die in fünftel oder zehntel Cubikcentimeter getheilt ist. Ihr unteres Ende ist in eine angeschwellte Spitze ausgeblasen, um eine sichere Befestigung der Kautschukröhre zu gestatten (Fig. 1). Ueber diese Anschwellung ist eine vulkanisirte Kautschukröhre von 40 bis 45^{mm} Länge geschoben und nach Bedarf durch Bindfaden festgebunden. Ist die Anschwellung stark genug, so schliesst die Kautschukröhre auch ohne Verband. Man fühlt dies beim Darüberschieben, ob der Schluss so fest ist, dass sich die Kautschukröhre durch Handhabung des Quetschhahns nicht leicht abzieht. In das untere Ende der Kautschukröhre ist eine spitz ausgezogene dünne Glasröhre eingeschoben, welche leicht ohne Verband schliesst, da diese weder einen Zug noch Druck der Flüssigkeitssäule auszuhalten hat.

Die Kautschukröhre wird durch eine elastische Klemme oder einen Quetschhahn geschlossen.

Dieses kleine Werkzeug hat sich durch längeren Gebrauch als vollkommen zuverlässig und niemals versagend herausgestellt. Es wetteifert mit dem besten gläsernen Hahn im wasser- und luftdichten Schluss und kostet kaum den zwanzigsten Theil desselben. Der Quetschhahn wird aus

hart gezogenem runden Messingdraht dargestellt. Dieser ist 3 bis $3^1/_2$ Millimeter dick.

Es wird zunächst der Draht, der in Fig. 2 in natürlicher Grösse dargestellt ist, in einen 20 bis 22 Millimeter weiten Kreis zusammengebogen,

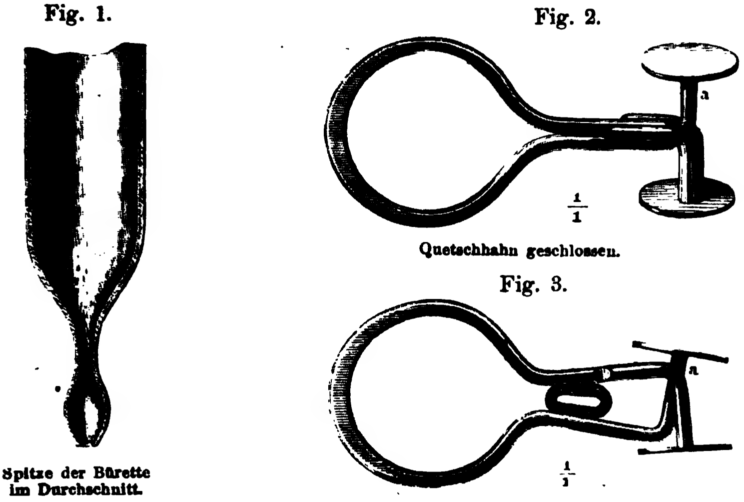


Fig. 1. Spitze der Bürette im Durchschnitt.

Fig. 2. Quetschhahn geschlossen.

Fig. 3. Quetschhahn geöffnet.

und die Enden in der Richtung des Halbmessers neben einander fortgeführt. Dieser Bogen wird auf einem glatten Amboss mit polirtem Hammer etwas platt geschlagen, um ihm in dieser Richtung einen flacheren Querschnitt und eine grössere Elasticität zu geben. Das eine Ende *a* wird in einem rechten Winkel umgebogen und an seiner Spitze mit einem angelötheten Griffplättchen versehen. Auf den anderen abgeschnittenen Theil werden zwei kleine Winkel desselben Drahtes aufgelöthet, welche auf das andere Griffplättchen gelöthet werden. Hierdurch wird der Druck der beiden Drahtschenkel ganz central. Im Zustande der Ruhe liegen beide Schenkel dicht auf einander, wie in Fig. 2. Sobald man aber die beiden Griffplättchen drückt, so öffnen sich die Schenkel, und die dazwischen geklemmte Kautschukröhre gestattet Durchfluss.

In Fig. 3 ist der Quetschhahn im Augenblick der Wirkung mit der dazwischen liegenden geöffneten elastischen Röhre im Durchschnitt dargestellt. Lässt man den Griff nach, so schliesst er sich durch seine Elasticität von selbst, und man hat niemals zu befürchten, dass die Röhre, wenn man sie nicht gebraucht, auch nur einen Tropfen Flüssigkeit ausrinnen lasse, vorausgesetzt, dass die Kautschukröhre nicht steif und der Draht an dem Quetschhahn stark genug ist. Es ist dies ein wesentlicher Vorzug gegen den gläsernen Hahn, welcher leicht halbverschlossen zurückbleiben, oder mit aus dem Lager gehobener Lilie (Kern des Hahnes) undicht einsitzen kann. Die gläsernen Hähne zeigen entweder ein beständiges Rinnen, oder ein Ausblühen der gelösten Salze um den Kern des Hahnes in den ring-

förmigen Räumen. Diese Krystallisation dringt zwischen Kern und Hülse und hebt zuletzt den Kern, wodurch dann ein vollständiges Tropfen eintritt. Bei der Quetschhahnbürette kann die kleine Menge Flüssigkeit unterhalb der geklemmten Stelle durch Verdunstung sich concentriren und auch wohl krystallisiren. Es ist deshalb Regel bei einer längere Zeit nicht berührten Bürette durch einen kräftigen Druck auf den Quetschhahn diese kleine Menge Flüssigkeit vorab zu entfernen.

Die Aufstellung einer einzelnen Bürette kann in vielerlei Weisen geschehen. Es ist nothwendig, dass man die Bürette nach der Grösse der unterzuhaltenden Gefässe etwas erhöhen und senken könne.

Im Nothfalle kann man sich eines hölzernen Retortenhalters bedienen.

Fig. 4. Fig. 5.



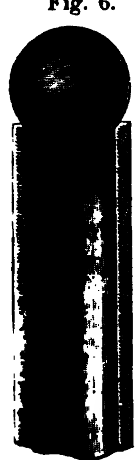
Quetschhahnbürette.

Hängende Bürette.

Eine ganz bequeme Befestigung der Bürette ist die hangende (Fig. 5). Man schiebt ein flaches und ziemlich dickes Stück Kork über den oberen von der Theilung freien Raum der Bürette so gedrängt auf, dass sie durch ihr eigenes Gewicht nicht herausfallen kann, sich aber dennoch leicht höher und tiefer stellen lässt. Mit diesem Korkstücke hängt man die Bürette in ein weites Loch eines Filterträgers, welches aber den Kork nicht durchgehen lässt. Die Bürette schwebt nun mit ihrem untern Ende ganz frei und gestattet die Untersetzung eines beliebig hohen Gefässes. Um die Bürette leicht gegen eine andere wechseln zu können, ohne sie auszuleeren oder den Quetschhahn abzumachen, schneidet man das Loch im Filterträger an der Seite auf und versperrt diese Oeffnung durch einen Haken aus Messingdraht, der sich um einen Stift dreht, und auf der andern Seite des Einschnitts ebenfalls über einen Stift sich klemmt. Dadurch ist ein zufälliges Herausfallen der Bürette verhindert, und durch Aufhebung des Hakens macht man die Oeffnung frei, um die Bürette herauszuheben.

Wenn die Bürette von einem Versuche zum andern mit Flüssigkeit gefüllt stehen bleiben soll, so muss man sie von oben verschliessen, um Verdunstung zu verhüten. Da jedoch die Korke nicht auf verschiedene Röhren passen und wegen ihrer Capillarität nicht verwechselt werden dürfen, dieselben auch zum Aufsetzen und Abnehmen zweier Hände benöthigt sind, die eine um die Röhre festzuhalten, so hat man es für bequem gefunden, die Büretten mit steinernen Kugeln, Klickern, deren sich die Kinder zum Spielen bedienen, zu schliessen. Diese sind von vollkommener Kugelgestalt und passen auf Röhren von sehr verschiedenem Durchmesser; damit sich aber die Kugel mit gutem Schlusse auf die Röhre auflege, ist an diese die innere Kante in eine Facette auf der Drehbank angeschliffen. Dies geschieht auf einem Kegel von Kupfer. Diese Kugeln schliessen auf gut gearbeiteten Röhren so dicht, dass wenn sie befeuchtet sind, gar keine Flüssigkeit unten ausfliesst, weil keine Luft eintreten kann. Man wähle die Kugeln nicht zu gross, damit sie festsitzen (Fig. 6).

Fig. 6.



Schluss der Röhre mit Steinkugel.

Auch kann man zugeblasene Probirröhren über den oberen Theil der Bürette schieben, welche wegen ihrer Durchsichtigkeit das Ablesen gestatten.

Man hat den Quetschhähnen verschiedene zum Theil sehr complicirte Constructionen gegeben. Es sind solche empfohlen worden, welche mittelst einer Schraube geschlossen werden. Diese Anordnung lässt zwar ein sehr sicheres Reguliren des Ausflusses zu, allein sie giebt nicht die Sicherheit des vollkommenen Schlusses, bei etwas unachtsamen Handhaben. Schliesst man die Bürette mit der Schraube, so kann sie im ersten Augenblicke scheinbar geschlossen sein, nach längerer Zeit aber dennoch Tropfen ausfliessen lassen. Es ist hier nicht der Verlust der Flüssigkeit und die Beschmutzung der Tische im

Auge gehalten, sondern der Verlust einer Analyse, da man bei vielen Analysen nicht in einem Zuge fortarbeiten kann, sondern in der Zwischenzeit erwärmen, absetzen lassen, filtriren muss. Hat nun die Bürette Tropfen fallen gelassen, so ist die Arbeit verloren. Es mögte deshalb immer eine solche Anordnung den Vorzug verdienen, die beim Verlassen der Bürette durch sich selbst einen vollkommenen Schluss gewährt.

Eine andere elastische Klammer, die auch eine sehr scharfe Regulirung des Ausflusses gestattet, ist in Fig. 7 und 8 abgebildet.

Man kann sie aus flachen Thermometerröhren, aber noch stärker aus Horn anfertigen. Sie bestehen aus zwei in einen stumpfen Winkel gebogenen kantigen Hornstäbchen von 8^{mm} Breite und 5^{mm} Dicke. Die Schenkel von der Biegung an sind 50 bis 55^{mm} lang. Man schiebt ein Stück einer vulkanisirten Kautschukröhre von 10 bis 12^{mm} Länge über zwei zusammengehaltene Schenkel, die an dieser Seite zugespitzt sind, bis auf die Mitte der Klammer; dann schiebt man die elastische Röhre der Bürette hinein, und vor diese nochmal einen Kautschukring von derselben Stärke.

Fig. 7.

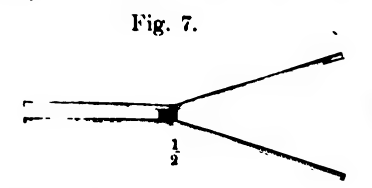


Fig. 8.

$\frac{1}{2}$



Quetschhahn von Horn.

Die Röhre ist nun zusammengepresst und geschlossen und die beiden Schenkel klaffen um die Dicke der zusammengepressten Röhre. An die Stelle der Biegung der beiden Hornstäbchen schiebt man ein Stückchen Kork ein von der Dicke der zusammengepressten Kautschukröhre. Das giebt den festen Punkt der Bewegung ab.

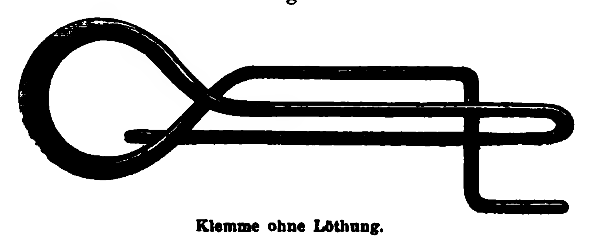
Drückt man mit der Hand die aus einander gehenden Schenkel der Klemme zusammen, so öffnen sich die zusammengepressten und lassen Flüssigkeit ausfliessen. Diese Klemmen sind sehr exact in der Wirkung, weil man mit einem langen Hebelarm arbeitet, die Wirkung aber an einem kurzen stattfindet. Dagegen sind sie etwas empfindlicher in der Zurichtung und erfordern die Prüfung und Zurechtstellung durch den Arbeitenden, während die aus einem Stücke bestehenden Messingklemmen unter allen Umständen genau schliessen. Sind die Hornklemmen nicht stark genug gepresst, so lassen sie Flüssigkeit ausrinnen. Man kann durch einen zweiten oder stärkern Kautschukring immer wieder den Schluss herstellen,

allein man muss es selbst thun. Es ist deshalb einigemal vorgekommen, dass Chemiker ausdrücklich messingene Klemmen vorgezogen haben.

Eine andere aus einem Stück Messingdraht ohne Löthung hergestellte Klemme ist in Fig. 9 abgebildet. Hier drückt an einer Seite ein Draht, an der andern zwei Drähte, wodurch die Ausflussröhre der Bürette leicht eine schiefe unbequeme Stellung erhält.

Wenn man sich viel mit Maassanalysen beschäftigt und mancherlei Untersuchungen vornimmt, so ist das Wechseln der Büretten, um von einer Arbeit zu einer anderen überzugehen, eine mühsame Sache. Das Reinigen und Ausschwenken der Bürette mit der neuen Flüssigkeit ist unerlässlich. Man kommt deshalb von selbst zur Anwendung mehrerer Büretten, die

Fig. 9.



Klemme ohne Löthung.

dann längere Zeit für dieselbe Flüssigkeit bestimmt bleiben. Das Aufstellen vieler Stative ist aber hinderlich und raubt nutzbaren Raum. Viele Versuche werden mit zwei Flüssigkeiten ausgeführt, von denen man die Büretten dicht neben einander haben möchte. Um alles dies zu vereinigen, und die Büretten gegen Zufälligkeiten zu schützen, kann man sie in einer drehbaren Etagere vereinigen.

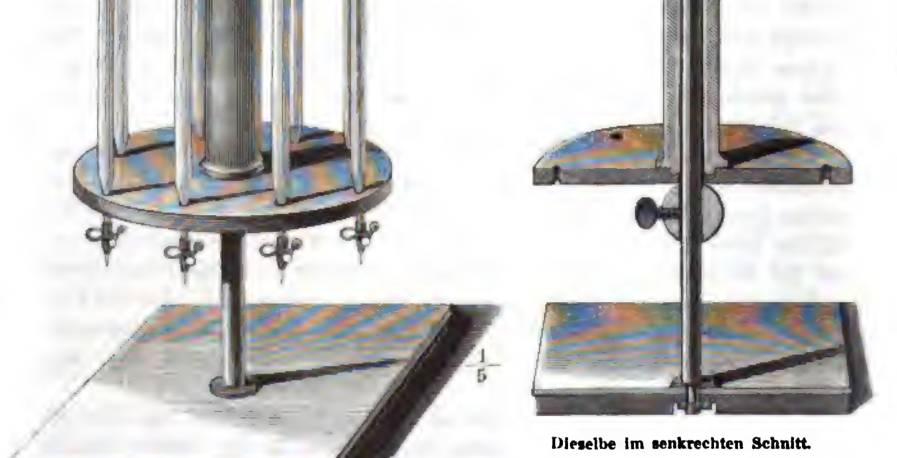
Eine solche ist in Fig. 10 (a. f. S.) abgebildet. Auf einem starken Brette von Nussbaumholz, oder eleganter und sauberer auf einer runden Scheibe von Porzellan von 290^{mm} Durchmesser und 12^{mm} Dicke mit drei kleinen Stollen am Rande zum sicheren Aufsitzen, ist eine runde eiserne oder messingene Stange mit Ansatzscheibe und Schraubenmutter von unten befestigt.

Auf dieser Stange gleitet ein aus zwei horizontalen Scheiben mit dazwischen befestigtem hölzernen Rohr bestehendes Gestell. Das Rohr ist weiter durchbohrt, als die eiserne Stange dick ist, damit durch Werfen des Holzes keine Klemmungen entstehen. Nur die Endscheiben haben genau die auf die Stange passenden Oeffnungen, wodurch sich das Gestell leicht und ohne zu schlottern um die centrale Stange drehen lässt. Alle die Einzelnheiten erhellen aus Fig. 11 (a. f. S.), so wie die durch eine Stellschraube zu befestigende Kugel, welche sich höher und tiefer stellen lässt und worauf das Gestell sich dreht.

Die Büretten sind durch nahe an den Rand der beiden Scheiben gebohrte passende Löcher durchgesteckt und jene in der oberen Scheibe aufgesägt, um die Theilung der Röhre überall sehen zu können. Der freie Raum der beiden Scheiben wird zum Darauflegen nöthiger Kleinigkeiten,

eines Trichters zum Eingiessen (oben), eines Stückchens Talg, Ablesepapiers, Bleistifts und dergl. benutzt. Stellt man dies Gestell an den Rand des Arbeitstisches, so kann man, ohne seinen Platz zu wechseln, alle Büretten zur Anwendung bringen, indem man die Scheiben so lange dreht, bis die rechte Bürette vorn steht. Da man zu den meisten Arbeiten zwei Flüssigkeiten, also auch zwei Büretten gebraucht, wie z. B. Kleesäure und Aetznatron, arsenigsaures Natron und Jodlösung, so bringt man die zusammengehörenden Flüssigkeiten in zwei neben einander stehende Büretten.

Fig. 10. Fig. 11.



Büretten-Etagere.

Dieselbe im senkrechten Schnitt.

In jedem Falle muss man aber die Büretten durch angesteckte Etiquetten genau bezeichnen, ohne welches eine heillose Verwirrung entstehen kann.

Beim Gebrauche beginnt man, damit die Büretten bis an die 0-Marke zu füllen. Dies geschieht, indem man sie bis über die Marke anfüllt und bis 0 ablaufen lässt, weil nur auf diese Weise die Oberfläche der Flüssigkeit dieselbe Gestalt annimmt, die sie nach Beendigung der Arbeit hat. Das Ablesen findet dann unter ganz gleichen Verhältnissen Statt. Die zuviel eingelassene Flüssigkeit lässt man in die Flasche zurücklaufen, wobei man diese in der linken Hand seitlich am Tische gegen die Ausflussöffnung neigt, und mit der rechten Hand den Quetschhahn etwas nach vorn herüberführt. Das Auge ist der Theilung gegenüber, während die Hände unbeobachtet bleiben. Sobald der Flüssigkeitsmeniscus den 0-Punkt erreicht hat, setzt man sich an den Tisch und beginnt die Arbeit. Ist die erste Flüssigkeit abgemacht, so führt man das Gestell herum, bis die andere Bürette ankommt, und vollendet die Arbeit.

Es soll eine Regel sein, Alles sogleich aufzuschreiben, und zwar mit so vielen Worten, als nachher zum Verständniss der Operation nöthig ist zu wissen. Will man die Bürette nicht frisch füllen, so muss man ihren Stand genau notiren, wobei es zweckmässig ist, sie auf den nächsten ganzen Cubikcentimeter ablaufen zu lassen. Man notirt also beispielsweise: Normalkleesäure steht 22 CC.

Beim Eingiessen der Probeflüssigkeiten ist es wichtig, dass keine Blasen und Schaum entstehen, was namentlich bei alkalischen Flüssigkeiten und Chamäleon leicht geschieht. Man vermeidet dies, indem man an kleinen selbstgeblasenen Trichtern die untere Ausflussöffnung seitlich biegt, wodurch die Flüssigkeit an der Röhre hinabrinnt und ohne Blasen ankommt.

Ich habe nun noch Einiges über das Ablesen zu sagen. Dasselbe geschieht immer unter denselben Verhältnissen, d. h. bei dem ersten Einstellen auf 0 und bei dem Ablesen nach dem Versuche in ganz gleicher Weise. Bekanntlich steigt die Flüssigkeit in Gefässen, deren Wände davon benetzt werden, durch Anziehung an diese Wände seitlich in die Höhe. Da nun die hier anzuwendenden Röhren immer enge sind, so erstreckt sich der Einfluss dieser Anziehung über die ganze Oberfläche der Flüssigkeit, und kein Theil derselben stellt eine gerade Ebene vor, sondern die ganze Fläche bildet eine nach unten gebogene concave Fläche. Von dieser Fläche kann man nur mit Bestimmtheit den untersten Punkt messen. Es spiegelt sich aber die obere Fläche je nach der Natur der umgebenden Gegenstände und des einfallenden Lichtes sehr mannigfaltig, so dass man sich in jedem Zimmer eine Stellung des Apparates und seiner Person aussuchen muss, in welcher das Ablesen mit der grössten Schärfe geschieht. Es werden deshalb auch Abbildungen der Ersoheinung nicht an jedem Orte richtig erscheinen.

Betrachtet man eine mit Wasser zum Theil gefüllte, äusserlich etwa 17^{mm} weite Glasröhre an der Stelle, wo das Wasser endigt, so erscheint sie etwa wie Fig. 12 (a. f. S.). Es erscheinen zwei concave Linien, welche

durch Sehnen oben geschlossen sind. Alles ist ziemlich trüb und undeutlich. Betrachtet man dieselbe Röhre gegen eine hell beleuchtete Wand, so erscheint sie wie in Fig. 13. Die beiden concaven Linien schliessen einen dunkelen Raum ein, der oben mit einer lichten Sehne gedeckt ist. Die dunklen Objecte hinter dem Glase spiegeln sich in dem leeren Theile der Röhre auf dem entgegengesetzten Theile besser als in

Fig. 12.



$\frac{1}{1}$

Ablesen gegen Dunkel.

Fig. 13.



$\frac{1}{1}$

Ablesen gegen Hell.

Fig. 14.



$\frac{1}{1}$

Ablesen gegen nahes Papier.

dem mit Wasser gefüllten. Der tiefste Punkt des Spiegels erscheint dunkel gegen hell; da man aber nicht überall eine hell beleuchtete Wand vor sich haben kann, so ist es zweckmässig sich davon unabhängig zu machen. Hält man ein weisses Blatt Papier in guter Beleuchtung hinter eine halbgefüllte Glasröhre, so erscheint sie wie in Fig. 14. Die mit der Sehne gedeckten Bogen erscheinen weiss, und das Band dazwischen dunkel.

Fig. 15.



$\frac{1}{1}$

Ablesen mit Reflex.

Klebt man dagegen ein Stück schwarzes Glanzpapier auf ein anderes Stück recht weisses Zeichenpapier, und führt die Berührungsgrenze von Schwarz und Weiss, das Schwarze unten, bis gegen 2 oder 3^{mm} Entfernung von dem untersten Punkte der Oberfläche, so spiegelt sich diese Oberfläche kohlschwarz gegen den weissen Hintergrund und man hat das schärfste Ablesen (Fig. 15). Hält man das schwarze Papier oben, und die Grenze an die-

selbe Stelle, so erscheint die Oberfläche weiss gegen den schwarzen Hintergrund. Die erste Ablesungsart ist jedoch bequemer und schärfer. Man hält sich einige so zubereitete Papierblätter zur Hand, um immer damit abzulesen, oder man streift das Papier mit zwei Scheerenschnitten über die Röhre, wo es in jeder Lage stehen bleibt. Die dadurch erlangte Schärfe lässt nichts zu wünschen übrig. Sie geht weiter als die Erkennung der Reaction, und leistet deshalb Alles, was man von der Methode verlangen kann.

Das hier vom Ablesen Gesagte gilt von allen Arten Büretten und Pipetten.

Professor Erdmann hat zur sichern Beobachtung des Standes der Flüssigkeiten in den Büretten einen Schwimmer angegeben, welcher eine wesentliche Verbesserung ist (Fig. 16). Es ist gleichsam ein kleines Araeometer, welches nur eine zirkelförmige Marke in der Mitte des weiten Theiles der Spindel hat. Eine wesentliche Bedingung besteht darin, dass der Schwimmer ganz vertical schwimmt, also seinen Schwerpunkt in der geometrischen Verticalaxe hat. Diese kleinen Spindelchen sind nicht ganz leicht anzufertigen. Zunächst muss man eine Glasröhre wählen, die bei vollkommener Rundung überall gleiche Wandstärke, im Ganzen aber dünne Wände hat. Man zieht sie vor der Lampe unter beständigem Drehen in eine längliche Spitze aus und bläst ein kleines Kügelchen daran; dann zieht man das obere Ende ebenfalls in eine lange Spitze aus. Der Schwimmer wird nun mit Quecksilber beschwert, bis er zum engen Theile des obern Halses in Wasser oder einer beliebigen Titrirflüssigkeit, z. B. Normalsalpetersäure, einsinkt. Da die Titrirflüssigkeiten alle sehr verdünnt sind, so kann man die Ajustirung in gewöhnlichem Wasser vornehmen. Man erwärmt den Körper des Schwimmers über einer Flamme und taucht dann die Spitze in Quecksilber. Beim Abkühlen steigt das Quecksilber in den Schwimmer. Man setzt den gefüllten Schwimmer in Wasser, um seine Eintauchung zu beobachten. Nach dem Erhitzen lässt man entweder noch mehr Quecksilber hinein oder schüttelt einiges heraus, wobei man zu beachten hat, dass kein Wasser zu dem noch offenen Ende hineinlaufe. Dasselbe beschlägt nämlich die innere Seite des Schwimmers und lässt den Strich nicht in der Runde erkennen. Wenn man dem auf dem Wasser sitzenden Schwimmer an der Spitze eine Drehung giebt, so erkennt man ob er gerade schwimmt, oder ob er schlägt. Im letztern Falle ist er nicht zu gebrauchen. Nach gehöriger Belastung mit Quecksilber schmilzt man das obere Ende zu, nachdem man durch Erwärmung etwas Luft ausgetrieben hat, und biegt das Ende zu einem Ringelchen. Die Eintauchung bis an den dünnen Theil des Halses ist nothwendig, um jede Capillarität zwischen Schwimmer und Bürette zu beseitigen. Der

Fig. 16.



Erdmann's Schwimmer.

freie Zwischenraum zwischen dem Körper des Schwimmers und der Bürette kann 1 Millimeter betragen. Man hat nun noch den Kreisstrich anzubringen. Auch dieser muss senkrecht auf der Verticalachse stehen. Man spannt den Schwimmer in einen gebohrten Kork, der in der Spindel der Drehbank steckt, und das freie Ende mit Tuch geschützt in das conische Loch des Reitnagels an der Drehbank. Beim Herumdrehen der Spindel der Drehbank sieht man, ob der Schwimmer central läuft, was in jedem Falle erreicht werden muss. Man hält nun den Diamant, der in einem Charnier beweglich ist, an den Schwimmer, während man denselben mit der Spindel der Drehbank herumdreht. Der Strich muss äusserst zart sein. Beim Gebrauch lässt man den Schwimmer ein für allemal in der für ihn bestimmten Bürette. Beim Ablesen beachtet man gar nicht den Stand der Flüssigkeit, sondern nur die ringförmige Marke. Die Bürette steht auf 0, wenn der Ring bei 0 steht, in welchem Falle die Flüssigkeit noch ziemlich über 0 steht. Da dies für alle Lagen des Schwimmers gleich bleibt, so ist die Ablesung richtig. Die Schwimmer sind mit Sicherheit nur bei sehr calibrischen Büretten zu gebrauchen: sind die Büretten conisch, so stimmen seine Anzeigen in dem engen und weiten Theile der Röhre nicht mit den directen Ablesungen ohne Schwimmer. Bei engen Röhren ist er entbehrlich, bei weiten leistet er aber wesentliche Dienste.

Ab- und Zuflussbüretten.

Bei technischen Operationen, wie bei der Sodafabrikation, in Essigfabriken, in den Controlebureaus der Münzen, bei den landwirthschaftlichen Versuchsstationen und in vielen anderen Fällen wiederholen sich Arbeiten derselben Art unzählige Mal, und es werden meistens nur wenige Titrirflüssigkeiten und Büretten angewendet. In diesen Fällen bietet es eine grosse Bequemlichkeit dar und sichert nöthigenfalls den Vorsteher der Anstalt gegen freiwillige Veränderungen der Titrirflüssigkeit, wenn man sich der sogenannten Ab- und Zuflussbüretten bedient. Es ist dies eine einzelne Bürette, welche mit dem höher stehenden Vorrathsgefässe der titrirten Flüssigkeit in der Art in Verbindung steht, dass sich die Bürette durch das blosse Drücken eines Quetschhahnes von selbst von unten nach oben füllt. Es ist wesentlich, dass dies Einfüllen nicht von oben durch einen Trichter geschehe, indem hierbei die Flüssigkeit bei dem Herabrinnen an den Wänden der Bürette reichlich mit Luft in Berührung kommt, wodurch sie Veränderungen durch Verdunstung und Oxydation erleiden kann, und auch leicht Blasen wirft. Bei dem Einfüllen von unten steigt die Flüssigkeit mit ebener Oberfläche in die Höhe, die neu hinzukommende Flüssigkeit berührt die Luft gar nicht und der leere Theil der Bürette befindet sich immer im gleichen Zustande von Benetzung. Man kann jede Auslaufbürette zu diesem Zwecke durch die hinzukommende Einrichtung gebrauchen. Die getrennten Theile aus Glas sind in Fig. 17 und in ihrer Vereinigung durch Kautschukröhrchen in Fig. 18, beide in etwas verkleinertem Maassstabe dargestellt. Zwischen

die Bürette und ihre Ausflussröhre wird ein kleines Röhrchen aus Glas *a*, welches in der Mitte einen rechtwinkligen Ansatz derselben Dicke hat, eingeschaltet und alle drei Theile durch zwei Kautschukröhrchen verbunden. Auf den seitlichen Ansatz der Röhre *a* wird eine lange Kautschukröhre aufgeschoben, welches die Vorrichtung mit dem Vorrathsgefässe verbindet. Die beiden Quetschhähne werden wie in Fig. 18 angebracht.

Fig. 17. Fig. 18.



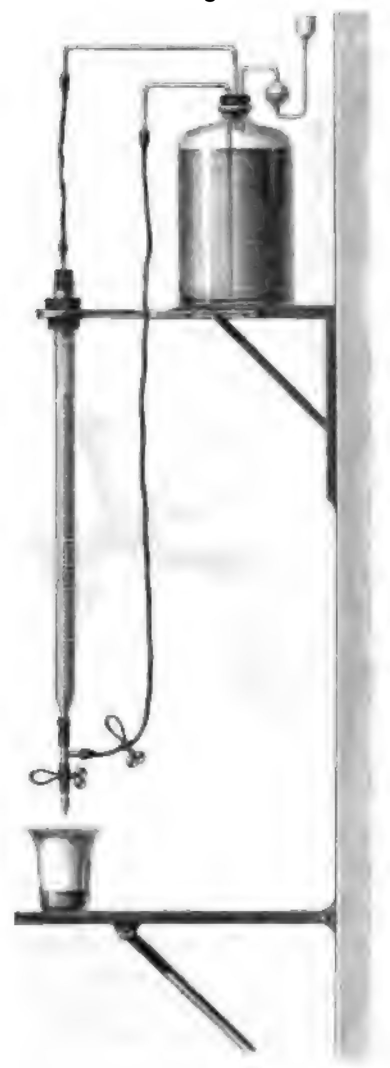
Ab- und Zuflussbüretten.

Das Vorrathsgefäss steht mit seinem Boden etwas höher als das oberste Ende der Bürette, Fig. 19 (a. f. S.). Es ist mit einem Korke geschlossen, durch welchen drei Bohrungen gehen. Eine derselben, durch eine bis auf den Boden gehende Glasröhre geschlossen, steht mit der Kautschukröhre in Verbindung, welche sich an den seitlichen Theil des Zwischenröhrchens *a* in Fig. 17 anschliesst. Ist diese Röhre einmal mit Flüssigkeit gefüllt, so wirkt sie wie ein Heber, welcher die Vorrathsflasche ganz ausleeren würde, wenn nicht der Quetschhahn es hinderte. Die zweite Bohrung setzt den leeren Raum der Flasche mit dem leeren Raume der Bürette in Verbindung, und die dritte Bohrung enthält eine Kugel-

röhre, durch welche Luft in die Flasche eindringt, wenn die Bürette ausgeleert wird. Diese Kugelröhre kann mit einer passenden Flüssigkeit gefüllt werden, je nach dem Inhalt der Flasche, z. B. mit Aetznatron, wenn die Bürette Normalkali oder Schwefelnatrium enthält. Die zweite Verbindung des leeren Raumes der Bürette und Flasche kann man auch entbehren, und die Bürette mit einer Steinkugel oder Glaubersalzkalkröhre schliessen, wenn Normalkali darin enthalten ist.



Fig. 19.



Aufstellung der Ab- und Zuflussbürette.

Wenn die Vorrathsflasche einen Tubulus nahe am Boden hat, so benutzt man diesen zum Ausfliessen, in welchem Falle der die Flasche schliessende Kork nur die Kugelröhre enthält. Der Gebrauch dieser Vorrichtung ist ungemein bequem und zeitersparend. Drückt man den Quetschhahn an der langen Kautschukröhre, so füllt sich die Bürette. Man lässt bis etwas über Null einlaufen und dann mittelst des Quetschhahns unter der Bürette concav bis an 0 auslaufen. Nun kommt der Versuch selbst, indem man den unteren Quetschhahn gebraucht. Man muss sich überzeugen, dass alle Quetschhähne vollkommen schliessen, und dass die Flüssigkeit bei fast ausgeleerter Bürette nicht von selbst steigt, oder der untere Hahn tröpfelt.

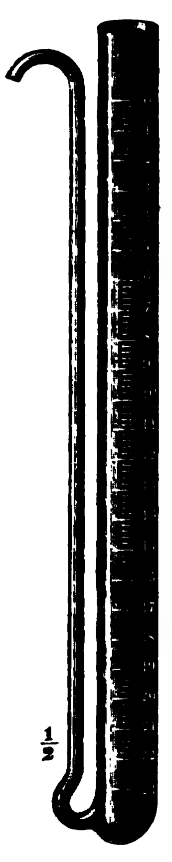
Die Vorrathsflasche kann man in einem verschlossenen Schranke aufstellen, wodurch neben der grösseren Gleichmässigkeit der Temperatur auch die Sicherheit gegeben ist, dass die Titrirflüssigkeit nicht verändert werden kann.

Gay-Lussac's Bürette.

Das verbreitetste Instrument, welches zu Titriroperationen gebraucht

wurde und noch viel gebraucht wird, ist Gay-Lussac's Bürette, in der ursprünglichen, von ihrem berühmten Erfinder herrührenden Gestalt. Sie ist in Fig. 20 in ihrer halben natürlichen Grösse abgebildet. Sie besteht aus einer weiteren graduirten Röhre und einer engeren am Boden damit vereinigten dünneren Ausgussröhre. Der Anfangspunkt der Zahlen liegt noch tiefer als die Ausgussöffnung der engen Röhre. Die Flüssigkeit stellt sich in dem engen Rohre immer höher als in dem weiten durch die Wirkung der Capillarität. Es wird darauf nicht geachtet und nur im weiten Rohre abgelesen, weil in demselben Sinne die Graduirung gemacht ist. Oben schiebt man vorsichtig zwischen die enge und weite Röhre ein passend ausgeschnittenes Stückchen Korkholz, um die Wirkung des Druckes der Hand auf die mit einem langen Hebelarme wirkende engere Röhre aufzuheben. Zweckmässig thut man das auch in der Mitte, wo der Daumen die engere Röhre drückt, wenn sie nicht auf der ganzen Länge dicht anliegt, was auch häufig geschieht. Die Bürette wird bis an den Nullstrich mit der Probeflüssigkeit gefüllt, was die erste Schwierigkeit ist. Man hält die Bürette in der linken Hand, und giesst aus der in der rechten Hand gehaltenen Flasche hinein. Durch mehrmaliges Ausgiessen und Wiedereingiessen entfernt man das Zuviel und giebt das Zuwenig zu, bis das Einstehen stattfindet. Mit einer kleinen Hülfspipette kommt man schneller zum Ziele, hat aber noch ein zweites Gefäss beschmutzt. Vielleicht ist es das Kürzeste, die Flüssigkeit aus einer genügend weiten Pipette zu füllen. Da diese Büretten meist nur 22 bis 25 CC. fassen, und auch nicht wohl mehr fassen können, wenn sie nicht zu dick werden und die Striche zu dicht kommen sollen, oder wenn sie nicht zu lang und dadurch unhandlich werden sollen, so ist das mehrmalige Wiederholen des Vollfüllens bei derselben Operation eine Mühe, für welche man kein Aequivalent hat. Man fasst nun die strichvolle Bürette in die rechte Hand in der Mitte ihrer Länge und neigt sie gegen das Glas, worin die zu prüfende Substanz ist. Man sieht nun bald die Flüssigkeit in dem engen Rohre wegen der Capillarität der engen Röhre höher steigen, den Gipfel der Ausgussröhre übersteigen und mit Beschleunigung in die Spitze eilen und ausfliessen. Die ersten Tropfen fallen meist rasch hinter einander. Indem man mit der linken Hand das Glas schwenkt, fährt man fort, mit der rechten Hand die Bürette zu neigen und Tropfen einfliessen zu lassen. Ein nicht zu

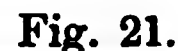
Fig. 20.



Gay-Lussac's Bürette.

vermeidender Uebelstand ist es, dass man die Flüssigkeit und die Bürette nicht gut zugleich beobachten kann. Während man die Flüssigkeit scharf beachtet, kann die Bürette zurückfliessen oder ein Tropfen verschüttet werden. Fliesst die Bürette zurück und man ist bereits nahe an die Grenze der Zersetzung vorgeschritten, so erfordert das Anlaufenlassen die

Fig. 21.





Gay-Lussac's Bürette mit Fuss und Blaserohr.

grösste Vorsicht und Uebung, dass nicht unvorgesehenerweise zwei oder drei Tropfen zugleich einlaufen, ehe man Zeit gehabt hat, die Wirkung zu beobachten. In diesem Stadium verunglücken Analysen oder lassen das Gefühl einer Unsicherheit zurück. Das Anlaufenlassen ist um so schwieriger, je weiter die Bürette ausgeleert ist. Nicht selten geschieht es, dass in der Spitze der Giessröhre ein Tropfen sitzt, welcher das Ausfliessen ganz verhindert. Gewöhnlich sucht man ihn in die Röhre hineinzublasen, indem man die Bürette so hält, dass die Ausflussöffnung oben ist. Dabei gehen meistens Spritzen des Tropfens verloren.

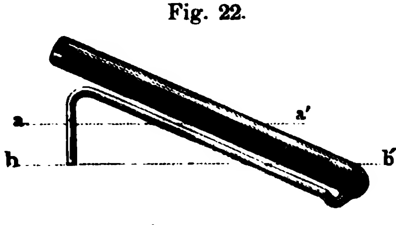
Um diese Schwierigkeiten zu beseitigen und zugleich der Bürette, die sonst in Ecken und Glascylindern gefährlich steht, einen festen Stand zu geben, habe ich das obere Ende mit einer Blasröhre und das untere mit einem hölzernen Fuss versehen (Fig. 21). Es hat das Instrument dadurch bedeutend an Brauchbarkeit gewonnen.

Die in einem gebohrten Kork luftdicht stehende, leicht drehbare Blasröhre, welche mit der Ausgussröhre in Bezug auf die Achse des Instruments gewöhnlich einen rechten Winkel bildet, hat eine Länge von 250^{mm}. Man kann sie während des Versuchs bequem im Munde halten, und das Auslaufen der Tropfen reguliren, auch durch Blasen einen vollen Strahl ausfliessen lassen. Durch schwaches Ansaugen bringt man den in der Ausflussspitze hängenden Tropfen, welcher die Beweglichkeit der Säule in der engen Röhre hindert, zurück in diese Röhre, wodurch die Mündung frei wird, und das Anlaufenlassen hat nicht mehr die geringste Schwierigkeit, selbst wenn die Bürette schon weit entleert ist. Nebenbei ist die in der Bürette befindliche Flüssigkeit gegen Verdunstung und Staub geschützt.

Einen wesentlichen Einfluss auf die Arbeit hat die Länge des frei herabgehenden Theiles der Giessröhre. Je kürzer derselbe ist, desto mehr muss man die ganze Röhre neigen, ehe man ihren Inhalt ausgeleert hat, desto grössere Gefahr ist vorhanden, dass man Flüssigkeit aus dem weiten Theile der Röhre verschütte. Je länger dieser Theil ist, desto weniger Gefahr des Verschüttens, allein mit desto grösserer Beschleunigung sinkt die Flüssigkeit beim Anlaufenlassen, indem dieser herabgehende Theil als Heber wirkt.

Wenn in Fig. 22 der Schnabel der Ausgussröhre nur bis *a* geht, so wird sich bei der angenommenen Neigung die Hauptröhre bis *a′* entleeren; wenn dagegen der Schnabel die Länge bis *b* hat, so wird sich die Bürette bis *b′* ausleeren. Lässt man die Bürette anlaufen, so muss man sie viel horizontaler halten, ehe die Flüssigkeit über den Bogen der Giessröhre hinübergeht; dann aber senkt sie sich um so rascher, je länger dieser Schenkel ist, und man muss die Bürette wieder bedeutend aufrichten. Um die Bürette in der ersten Voraussetzung ganz auszuleeren, müsste man sie neigen, wie in Fig. 23, in der zweiten Voraussetzung wie in Fig. 24.

Fig. 22.



Tiefe des Ausleerens.

Fig. 23. Fig. 24.



Neigung der Büretten beim Entleeren.

Es ist aber entschieden ein Vorzug, wenn man weniger zu neigen hat, weil weniger Gefahr des Verschüttens vorhanden ist. Wollte man dies nicht so ängstlich vermeiden, so hätte man gar keine besondere Giessröhre nothwendig, sondern könnte sich einer einfachen Röhre bedienen, mit welcher jedoch Niemand arbeiten möchte.

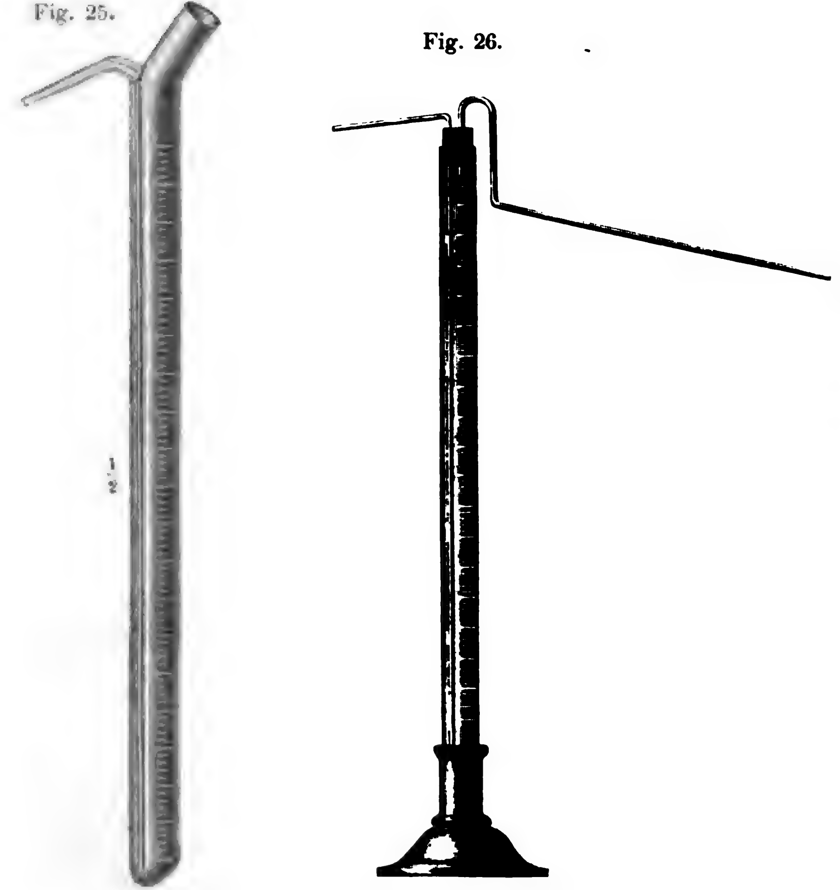
Das Verbinden der engen Röhre mit der weiten durch Kautschuk oder Kork ist ein Behülfniss, was nicht anzurathen ist. In diesem Falle ist es zweckmässiger die Quetschhahnbürette anzuwenden, da der Gebrauch von übermangansaurem Kali ebenfalls ausgeschlossen ist.

Die Zerbrechlichkeit der äusseren dünnen Giessröhre hat Geisler in Bonn veranlasst, diese Röhre in die weite hineinzulegen (Fig. 25 a. f. S.).

Die Hauptröhre ist verengert und seitlich in einen Hals aufgebogen. An dem Buge zwischen Hals und Röhre geht die Giessröhre durch. Das äussere Stück ist stark von Glas, das in die Röhre hineingebrachte

Stück ist sehr dünn von Glas, hat aber dasselbe Lumen wie das äussere Stück. Die Anfertigung dieser Röhren fordert eine sehr geschickte Hand. Die Enge der Giessröhre erlaubt, mit Leichtigkeit aus jeder Lage und bei jeder Füllung der Bürette tropfenweise anzugiessen, allein das Ausgiessen dauert dann etwas lange. Es wird vorgeschlagen, die Hauptmasse der

Fig. 25. Fig. 26.



Geisler's Bürette. Handbürette mit Blasrohr.

Flüssigkeit aus dem schiefen Halse der Röhre auszugiessen und den Schluss der Arbeit mit Tröpfeln zu machen. Die Giessröhre geht bis nahe auf den Boden in das schief abgestutzte Ende der Bürette. Man kann sehr vollständig ausgiessen; da aber die Theilung nicht bis auf den Boden der Röhre gehen kann, so muss man früher mit Ausgiessen aufhören, das Verbrauchte nótiren und frisch auf Null anfüllen.

Die Gay-Lussac'sche Bürette in ihrer ursprünglichen Gestalt hat mehrere Mängel. Die äussere Röhre ist sehr dem Zerbrechen ausgesetzt,

und eine neue gleichweite Röhre anzusetzen ist geradezu unmöglich. Durch das Halten in der Hand erwärmt sich die Flüssigkeit. Vereinigt man die bereits einzeln erwähnten Verbesserungen des hölzernen Fusses, der innern Röhre und des Blaserohrs, so entsteht daraus ein äusserst bequemes, handliches und sicheres Werkzeug (Fig. 26).

Diese Bürette ist mit einem Korke geschlossen, durch welchen das Ausflussrohr und das Blaserohr gehen. Das Ausflussrohr hat gleiche Weite und Dicke in seiner ganzen Länge und keine verengerte Ausflussspitze, welche sich immer durch einen Tropfen Flüssigkeit schliesst. Bei gleicher Weite läuft die Flüssigkeit vollkommen zurück, und beim nächsten Gebrauch ist die Ausflussröhre immer offen. Die Ausflussspitze ist 50 bis 60^{mm} lang und schwach mit der Spitze nach unten geneigt. Man kann ihr sogar eine horizontale oder etwas steigende Richtung geben, wodurch es ganz unmöglich wird, dass sich Flüssigkeit an der Spitze sammle. Das Blaserohr hat die in der Zeichnung (Fig. 26) angegebene Form, damit es das rechte Auge im Beobachten der Ausflussspitze nicht hindere. Seine Länge entspricht der Sehweite des Arbeitenden. Beim Gebrauche fasst man die Bürette mit der rechten Hand an dem dünnen Theile des hölzernen Fusses an und nimmt die Spitze des Blaserohres in den Mund. In der linken Hand hält man die Kochflasche oder das Becherglas mit der zu prüfenden Substanz. Man neigt die Bürette und bläst zugleich, wodurch man die Flüssigkeit sowohl in einem vollen Strahle, als auch mit einzelnen Tropfen fliessen lassen kann. Die Sicherheit der Handhabung ist so gross, dass man einen Theil eines Tropfens hervortreten und durch Abstreichen am Rande des Becherglases in die Flüssigkeit gelangen lassen kann. Der Kork wird niemals von der Flüssigkeit berührt; er wird von keiner Titrirflüssigkeit, nur allein von der Jodlösung angegriffen. In diesem besondern Falle tränkt man ihn mit Paraffin, und drückt ihn noch warm und weich in die Bürette ein, wodurch er nach dem Erkalten eine genau passende Gestalt angenommen hat. Die Korke können vier bis fünf Jahre und noch länger im Gebrauche bleiben, ohne gewechselt zu werden. Das Einsetzen der dünnen Röhren muss mit grosser Vorsicht geschehen, um sie nicht zu zerbrechen. Das Blaserohr kann beliebig gewechselt werden, da es auf die Theilung keinen Einfluss hat. Dagegen muss das Ausflussrohr möglichst conservirt werden, weil die Theilung damit aufs Innigste zusammenhängt. Das Ausflussrohr, im Innern der Röhre, ist an sich schon gegen äussere Verletzungen geschützt, nur seine freie Spitze kann abgebrochen werden. In diesem Falle bietet die hier beschriebene Construction vor der Gay-Lussac'schen Bürette folgende Vorzüge dar. Man kann aus einer calibrischen dünnen Glasröhre sich ein oder zwei gleich grosse Stücke zum Ersatz auf Seite legen, wobei man die Bürette am Fuss mit einer Nummer bezeichnet, und die Glasröhren in gleicher Weise. Im Falle des Zerbrechens kann man ein- oder zweimal die Bürette wieder herstellen. Man kann aber auch die Blaseröhre etwas herausziehen und zur Spitze umbiegen, wobei nur der untere Theil der Bü-

rette unbrauchbar würde, wo die Blaseröhre nicht mehr hineinreicht. Dieser Theil kann aber auch nicht mehr ausgeleert werden, weil eben die Ausgussröhre nicht mehr eintaucht. Oder man kann ein Stückchen ziemlich gleichweiter Glasröhre vor der Lampe anblasen und dies zur Spitze umbiegen, da dieser Theil keinen Einfluss auf die Theilung hat. Endlich kann man aus dünnen calibrischen Röhren eine neue aussuchen, von der gleiche Längen gleichviel wiegen wie die Bruchstücke der zerbrochenen Röhre, weil es nur auf den cubischen Inhalt der Glasmasse, nicht auf ihr Lumen ankommt. So hat man vier verschiedene Hülfsmittel, eine zerbrochene Ausflussröhre mit Beibehaltung der Bürette wieder herzustellen.

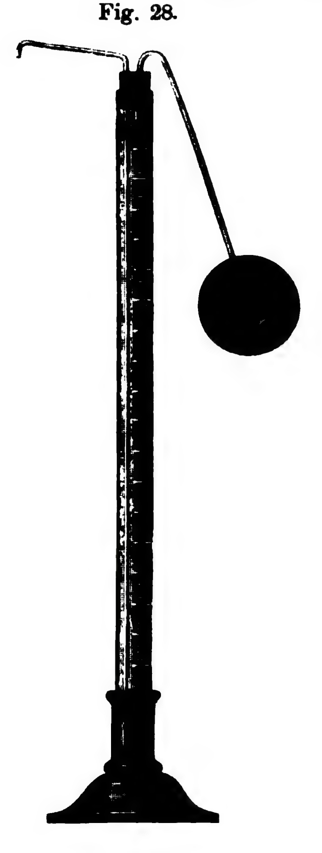
Die Handbürette hat vor der Quetschhahnbürette einige kleine Vorzüge. Man kann alle Flüssigkeiten ohne Ausnahme hineinbringen, weil

Fig. 27.



Blaseflasche.

Fig. 28.



Stehbürette.

organische Körper niemals mit denselben in Berührung kommen; man ist an keinen bestimmten Platz gebunden, sondern kann überall das beste Licht suchen. Beim Füllen fasst man die Bürette in die linke Hand und lüftet mit dem Daumen und Zeigefinger derselben Hand den Kork. Man kann nun mit der rechten Hand in die etwas schiefgehalte Bürette eingiessen, oder aus der Blaseflasche (Fig. 27) die Flüssigkeit einblasen. Eine Nachfüllvorrichtung lässt sich wegen ihrer Beweglichkeit damit nicht verbinden.

Endlich lässt sich das Ausblasen der Flüssigkeit statt mit dem Munde

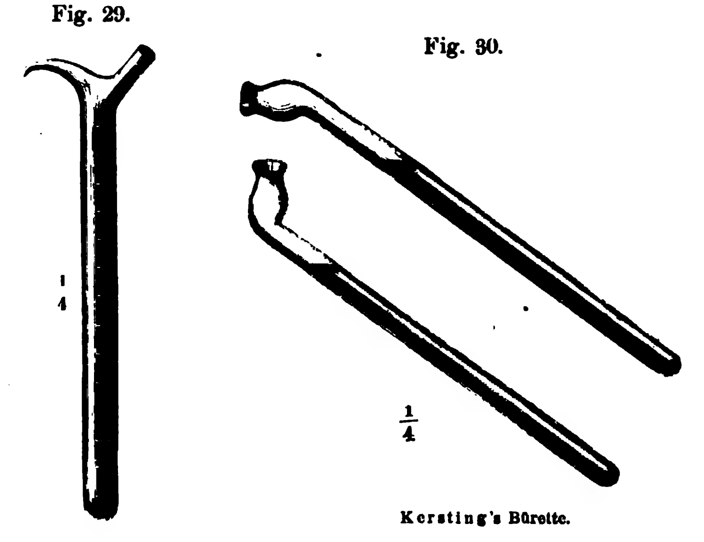
auch durch die Hand verrichten, und es entsteht so eine immer ruhig auf ihrem Platze verbleibende und deshalb eigentliche Stehbürette, Fig. 28. Das Ausflussrohr geht wie bei allen bis nahe auf den Boden der Bürette, jedoch nicht ganz, um etwa abgesetzte Stoffe, wie Manganoxyd in der Chamäleonflüssigkeit, nicht mit aufzutreiben. Der aus der Bürette hervorragende Theil des Ausflussrohres steigt etwas in die Höhe und dann mit einem kleinen Bug senkrecht nach unten. Die zurückfliessende Flüssigkeit gelangt deshalb immer in die Bürette und verstopft niemals die Ausflussöffnung. Das Blaserohr geht luftdicht, wie die Ausflussröhre, durch einen Kork und ist am Ende mit einer elastischen Kugel, je nach der Grösse der Bürette von 60 bis 80mm Durchmesser verbunden. Zu solchen Kugeln benutzt man die den Kindern als Spielzeug dienenden Kautschukbälle. Es giebt solche, welche ganz geschlossen sind, und andere die eine Oeffnung haben. Man wählt die ersteren. An der Stelle, wo der Kautschukball geschlossen ist, hat er im Innern einen dicken Knopf von Kautschuk. Diesen benutzt man, um das Loch für die Glasröhre durchzubohren. Die Herstellung dieses Loches gelingt nicht leicht und kann nicht wohl ohne Drehbank ausgeführt werden. Man bringt eine dünne Blechröhre von der Dicke der Glasröhre auf der Drehbank zum centralen Umlaufen, und schärft ihren Rand mit der Feile wie einen Korkbohrer. Nun befeuchtet man die Röhre stark mit Speichel, lässt sie rasch umlaufen, und hält den dicken Kautschukknopf der Kugel central dagegen. Die Röhre schneidet so ein vollkommen rundes Loch in den Ballen und das ausgeschnittene Stück bleibt gewöhnlich in der Blechröhre sitzen. Nun bohrt man in gleicher Weise ein zweites Loch seitlich in den Ball, das auf der Kugel gerade 90 Grad von dem ersten Loche entfernt liegt. Die Kugel kittet man mit Schellack an die Glasröhre, indem man das seitliche Loch so richtet, dass es am vordern Theile der Kugel sich befindet. Beim Gebrauche stellt man die Bürette, wie in der Zeichnung, mit der Kugel rechts, fasst diese mit der rechten Hand und schliesst mit dem Daumen das seitliche Loch. Drückt man nun die Kugel zusammen, so dringt die in ihr enthaltene Luft in die Bürette, und die Flüssigkeit steigt in die Ausflussröhre. Das Becherglas mit dem Versuche hält man in der linken Hand.

Man kann eben sowohl einen vollen Strahl als einzelne Tropfen hervortreiben, ja man kann auch hier Theile eines Tropfens hervordrängen und an dem Becherglase abstreichen. Sobald man die Kugel loslässt, so sinkt die Flüssigkeit in dem Ausflussrohre zurück, die Kugel dehnt sich durch ihre Elasticität wieder aus, und saugt nun so viel Luft von aussen ein, als Flüssigkeit herausgetrieben wurde. Das seitliche Loch in der Kugel dient also eigentlich zum Luftschöpfen und um schliesslich alle Flüssigkeit aus der Bürette auszutreiben, und ferner, damit keinerlei Druck auf die Flüssigkeit der Bürette beim Ablesen stattfinde. Diese Bürette ist ungemein bequem. Nicht selten trennt sich die Flüssigkeit in der Ausflussröhre beim Zurücksinken. Dies hat aber auf die Ablesung keinen

Einfluss, weil die Summe der getrennten Theile nicht grösser ist, als wenn sie zusammenhängend wegen ihrer Capillarität 10 bis 15mm höher stände als in der Bürette selbst; denn unter diesem Umstande ist die Bürette auch graduirt worden. Bei längerem Stehenlassen kann man die beiden Oeffnungen auch verschliessen. Zu grossen Büretten ist diese Modification vorzuziehen, zu kleinen Büretten scheint die Blasebürette bequemer. Alle Theile beider Büretten sind vollkommen zugänglich; man kann die Röhren mechanisch und chemisch reinigen, was bei der Chamäleonlösung durchaus nothwendig ist. Die Stehbürette hat den Vorzug, dass man gleich nach beendigtem Versuche ablesen kann, weil die Flüssigkeit an ihren Wänden immer abläuft, und nicht etwa nach dem Aufrichten der schiefgehaltenen Bürette die anfängliche Ablesung sich durch Zusammenlaufen um 0,1 bis 0,2 CC. vermindert.

Die sogenannte englische Bürette, Fig. 29, ist ganz schlecht und unbrauchbar, weil sie zum Ausfliessen zuletzt horizontal gehalten werden

Fig. 29. Fig. 30.



Englische Bürette. Kersting's Bürette.

muss, und weil man sie am Kopfe mit der vollen Hand halten muss, um mit dem Daumen das weite Ende zu verschliessen.

Auch die Bürette von **Kersting**, Fig. 30, hat keinen Beifall gefunden. Sie kann weder mit der Blasebürette noch Stehbürette entfernt verglichen werden.

Die Pipetten.

§. 3. Unentbehrlich und sehr die Arbeit abkürzend sind die Pipetten oder Saugröhren. Die Flüssigkeit wird aus den Gefässen unmittelbar in die Pipetten gesaugt, und durch den Druck des Zeigefingers der rechten Hand auslaufen gelassen. Die Pipetten müssen in einer bestimmten Beziehung zu den Standgefässen der titrirten Flüssigkeiten stehen, nämlich dass sie alle in dieselben bis nahe an den Boden eintauchen können. Nichts ist unbequemer, als wenn die Pipetten unten weite Gefässe haben. Man muss dann die Flüssigkeit jedesmal in ein weiteres Gefäss ausgiessen, woraus Verdunstung und grössere Concentration, Absorption von Kohlensäure, Verlust von Ammoniak, in jedem Falle aber unnütze Mühe entsteht. Ich möchte also voraus annehmen, dass die Weite des Halses der zum Aufbewahren der titrirten Flüssigkeiten bestimmten Flaschen 18 bis 20^{mm} betrage, und dass die Pipette höchstens 15^{mm} dick sei, oder wenigstens eine untere Saugspitze habe, die bei einer Länge von 170 bis 180^{mm} nicht dicker als 15^{mm} ist. Man wird alsdann die Flüssigkeiten aus allen Flaschen in der grössten Reinheit herausziehen können. Dies bietet die grössten Vortheile dar.

Beim Ausgiessen der Flüssigkeiten in weitere Gefässe werden Niederschläge (wie ein solcher in der Chamäleonlösung häufig vorhanden ist), aufgerührt, ätzende Alkalien werden am Rande kohlensauer und von der vorbeilaufenden Flüssigkeit abgespült, Salze krystallisiren und verstärken die vorbeirinnende Flüssigkeit. Alles dies findet nicht statt, wenn man die ruhende Flüssigkeit aus der stillstehenden Flasche aufsaugt.

Die kleineren Pipetten bis zu 20 und 25 CC. Inhalt gehen ohne Weiteres mit ihrem Körper in die Flaschen und bedürfen deshalb keiner dünneren Röhre unter dem Gefässe. Man unterscheidet auch unter diesen Vollpipetten und Messpipetten.

Die Vollpipetten haben nur eine einzige Marke, und sind bestimmt, ein bestimmtes Volum abzumessen. Man hat sie bis zu 150 CC.

Die Messpipetten sind cylindrisch und auf der ganzen Länge getheilt. Sie sind eigentlich Büretten, deren Ausfluss durch den Druck des Fingers regulirt wird. Sie sind in ihrer Gestalt von den Vollpipetten verschieden.

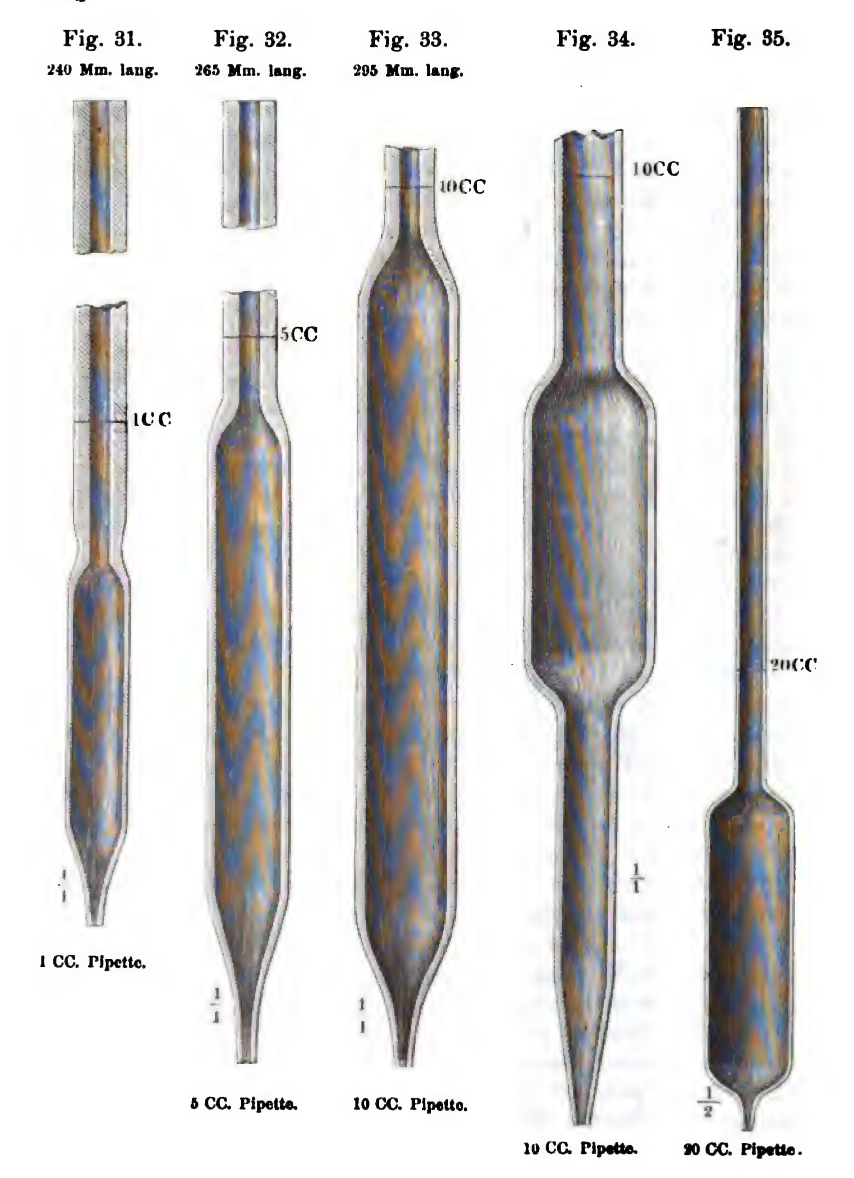
Die Vollpipetten hat man von 1, 2, 5, 10, 20, 25, 50, 100 und 150 CC. Für jedes dieser Maasse finden sich besondere Anwendungen.

Die 1 CC. Pipette ist in Fig. 31 (a. f. S.) in natürlicher Grösse mit Auslassung eines Stückes des Stiels abgebildet. Die Marke ist im engen Theil der Röhre, wie bei allen Pipetten. Diese Pipette wird gebraucht, kleine Mengen concentrirter Flüssigkeiten, Eisessig, Essigäther, Säuren,

Ammoniak, deren specif. Gewicht man kennt, statt zu wägen, zu messen, und dann das absolute Gewicht daraus zu berechnen.

Die 5 CC. Pipette, Fig. 32, hat dieselbe Form; sie wird zum selben Zwecke bei verdünnteren Flüssigkeiten angewendet, wie bei gemeinem Essig.

Fig. 31. 240 Mm. lang. Fig. 32. 265 Mm. lang. Fig. 33. 295 Mm. lang. Fig. 34. Fig. 35.



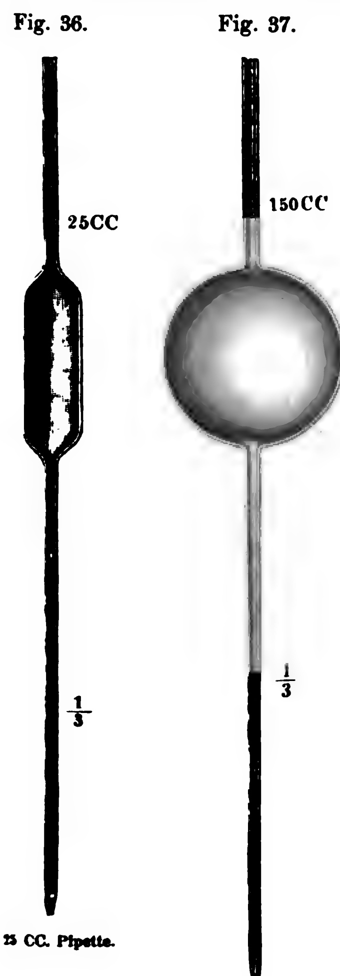
1 CC. Pipette. 5 CC. Pipette. 10 CC. Pipette. 10 CC. Pipette. 20 CC. Pipette.

Die 10 CC. Pipette (Fig. 33) dient schon zum Richtigstellen von Probeflüssigkeiten. Man muss davon mindestens zwei Stück ganz gleiche haben.

Die 20 CC. Pipette kann bei gleicher Dicke die doppelte Länge von Fig. 33 haben.

Eine schlechte Form, welche die thüringischen Glasbläser viel anfertigen, ist in Fig. 34 dargestellt. Das Gefäss ist schon zu dick, um in die meisten Flaschen hinein zu kommen, und die Eintauchspitze zu kurz.

Fig. 36. Fig. 37.



25 CC. Pipette. Grosse Pipette.

Eine ebenfalls fehlerhafte Form der 20 CC. Pipette ist in Fig. 35 in $^1/_2$ der natürlichen Grösse dargestellt. Das Gefäss ist schon 23^{mm} dick und kann in keine gewöhnliche Flasche mehr eingebracht werden.

Von hier an müssen die Pipetten mit langer Eintauchspitze verfertigt werden.

Die 25 CC. Pipette, welche in Fig. 36 in $^1/_3$ der natürlichen Grösse abgebildet ist, hat ein 26^{mm} weites Gefäss und eine 190^{mm} lange Tauchspitze.

Die 50 CC. Pipette hat die Tauchspitze ebenso lang, dagegen das Gefäss ungefähr 37^{mm} dick und 60^{mm} lang.

Die 100 CC. Pipette hat das Gefäss entsprechend weiter und länger.

Die 150 CC. Pipette, welche ich zur Bestimmung der Kohlensäure in Mineralwässern anwende, hat eine 70^{mm} dicke Kugel aus starkem Glase geblasen und mit Röhren an beiden Seiten verlängert (Fig. 37).

Alle diese Pipetten dienen dazu, ein ganzes bestimmtes Maass von einer Flüssigkeit herauszunehmen. Dadurch ist in vielen Fällen eine grosse Abkürzung der Arbeit erreicht. Gesetzt, man wolle in einer Flüssigkeit mehrere Bestandtheile in einzelnen Operationen bestimmen. Man bringt dann die Flüssigkeit in eine Messflasche, welche z. B. 500 CC. bis an eine Marke fasst. Man ergänzt das Volum mit destillirtem Wasser bis zur Marke; saugt man nun mit einer Pipette 100 CC. heraus,

so hat man darin genau den fünften Theil der in der ganzen Flüssigkeit enthaltenen Stoffe; man kann darin den einen Bestandtheil bestimmen, und behält noch genau $^4/_5$ der Flüssigkeit zu anderen Versuchen übrig. Um dasselbe zu erreichen, hätte man mindestens zwei Wägungen mit schweren Glasgefässen machen müssen, und dann doch den herausgenommenen Theil nur in einem bekannten, aber nicht einfachen Verhältniss erhalten. Regelmässige Verdünnungen bei Prüfung von Reactionserscheinungen werden am sichersten und leichtesten mit Pipetten bewirkt.

Die Leichtigkeit, womit man aus einer Flasche Flüssigkeit, ohne sie zu bewegen, herausnehmen kann, die Schärfe, womit man diese Flüssigkeit aus der Pipette tropfenweise rinnen lassen kann, hat die Pipette schon lange zur Ausführung von Analysen empfohlen. In diesem Falle hat die Pipette kein erweitertes Gefäss, sondern sie ist eine möglichst cylindrische, von oben nach unten getheilte Röhre.

Bei Handhabung der Vollpipetten sind drei verschiedene Methoden des Auslaufenlassens im Gebrauch.

1) Freies Auslaufen,
2) Auslaufen mit Abstrich,
3) Ausblasen.

Die Pipette muss nach demselben Grundsatz gebraucht werden, wornach sie geaicht ist. Bei der ersten Methode hält man die Pipette senkrecht und lässt ruhig ablaufen. Die in der Pipette hängen bleibenden Tropfen werden mit ihr zurückgezogen und gehören nicht zur Arbeit. Diese Methode hat das Unangenehme, dass man einen dieser Tropfen leicht beim Entfernen der Pipette über den Tisch verschüttet, und dass das Ausfliessen gegen Ende sehr langsam geht. Dieses Hinderniss wird durch die Cohäsion des an der Spitze sich bildenden Tropfens gebildet. Nimmt man diese Cohäsion dadurch weg, dass man die Spitze der Pipette an die nasse Wand anhält, oder dass man diese leicht in die Flüssigkeit eintaucht, so findet das letzte Ausrinnen viel schneller statt, und man kann die gut entleerte Pipette beliebig wegführen, ohne einen Tropfen zu verlieren. Fig. 38 zeigt die Spitze der 10 CC. Pipette, wie sie sich nach dem freien Abfliessen gestaltet. Berührt man mit der Spitze eine nasse Glasfläche, so rinnt so viel Wasser aus, dass die Flüssigkeit wie in Fig. 39 erscheint. Bei einem Versuche zeigte sich, dass 0,080, ein andermal, dass 0,0825 Grm. Wasser von 14° R. nachflossen. Wurde nun das letzte Wasser aus Fig. 39 ausgeblasen, so zeigte sich dies in drei Versuchen 0,0205, 0,0175 und 0,017⁹ Grm. schwer. Man würde demnach an einer Pipette für dieselbe Menge Flüssigkeit drei verschiedene Marken haben können; die oberste bei freiem Ausfluss (*écoulement libre*), die zweite bei Abstrich an eine nasse Wand, die unterste bei Ausblasen.

Ich habe mich in allen Fällen für den Abstrich entschieden. Das Ausblasen ist unbequem, weil man sich häufig bei grossen Gefässen stellen müsste, um mit dem Munde an die Pipetten zu kommen, und das freie Ausfliessen geht zu langsam vor sich. Man halte deshalb die Spitze der

im Auslaufen begriffenen Pipette in die Flüssigkeit hinein, und ziehe sie nachher langsam heraus; oder bei grösserer Eile blase man den Inhalt aus, und tupfe die Spitze noch einmal ein, wenn keine andere als die ausfliessende Substanz in der Flasche vorhanden ist.

Es ist nun auch noch die Gestalt der Saugespitze näher zu betrachten. Man hat dafür drei verschiedene Formen angenommen: 1) erweitert, Fig. 40, 2) cylindrisch, Fig. 41 und 3) eingezogen, Fig. 42.

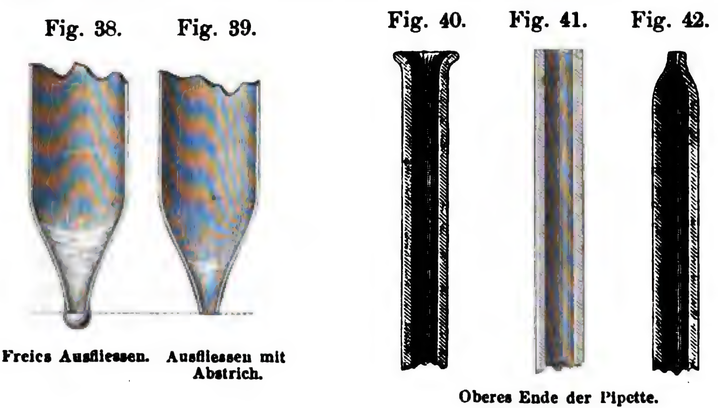


Fig. 38. Freies Ausfliessen. Fig. 39. Ausfliessen mit Abstrich.

Fig. 40. Fig. 41. Fig. 42. Oberes Ende der Pipette.

Die Pipette wird oben durch den Druck des Zeigefingers der rechten Hand geschlossen. Im Verhältniss, als man Luft zwischen Zeigefinger und Glas eindringen lässt, rinnt unten die Flüssigkeit ab. Bei der grossen Dünnheit der Luft wird ausser in dem Falle, dass man voll ablaufen lässt, niemals der Finger ganz aufgehoben, sondern nur der Druck etwas vermindert. Es kommt deshalb darauf an, dass man den Druck so stark gebe, dass ungeachtet der senkrecht hängenden Wassersäule keine Luft eindringe. Ein gegebener Druck wird aber auf jedem einzelnen Punkte um so weniger lasten, je mehr Punkte es sind, worauf er sich vertheilt. Vergleichen wir die drei Figuren 40 bis 42, so sehen wir deutlich, dass man auf die Form 40 mehr drücken müsse als auf 41, und darauf wieder mehr als auf 42, wenn keine Luft eindringen soll. An jedem einzelnen Punkte ist der Druck, welcher das Eindringen der Luft verhindert, bei allen Figuren ganz gleich, allein bei Fig. 40 sind wegen des grösseren Umfanges mehr solcher Punkte zu belasten. Man hält die Pipette zwischen Daumen und Mittelfinger. Drückt man mit dem Zeigefinger auf die Spitze, so muss man auch mit Daumen und Mittelfinger stärker pressen, wenn man nicht die Pipette durch die Hand durchschieben will.

Es ist deshalb das Arbeiten mit weit geöffneten Pipetten sehr anstrengend, da man an zwei Stellen mehr Kraft aufwenden muss. Ich habe in allen Fällen an meinen Pipetten die obere Spitze nach Fig. 42 verengert, und finde, dass die Leichtigkeit der Handhabung damit wesentlich gewinnt. Selbst hohe Pipetten schliessen dadurch ganz luftdicht, und

halten ohne Anstrengung der rechten Hand die Flüssigkeit vollkommen zurück. Wenn die Hand durch starkes Arbeiten rissig geworden ist, so gelingt es gar nicht, auf einer weitrandigen Pipette einen Schluss zu gewinnen. Es sind alsdann so viele Risse über dem Glasrande, dass unvermeidlich immer Luft eindringt. Bei einem engeren Rande findet sich noch eine genügend grosse glatte Stelle der Oberhaut. Die eingezogene Spitze ist auch zum Ansaugen bequemer.

Die Spitze des Fingers, welche auf die Spitze der Pipette aufgelegt wird, muss einen gewissen Feuchtigkeitszustand haben. Ist sie ganz trocken, so schliesst sie nur bei sehr starkem und anstrengendem Druck; ist sie sichtbar nass, so schliesst sie bei der leisesten Berührung luftdicht und lässt auch ohne vollkommenes Lüften keine Luft ein, in welchem Falle aber die Flüssigkeit stossweise und im vollkommenen Strahle ausläuft. Am besten streicht man die Fingerspitze über die feuchte Lippe und reibt sie einmal gegen den Daumen. Es bleibt alsdann gerade Feuchtigkeit genug zurück, um mit leichtem Drucke nach Willkür Flüssigkeit tropfenweise ausrinnen zu lassen. Wenige Versuche zeigen dies augenblicklich.

Fig. 43.



Halten der Pipetten.

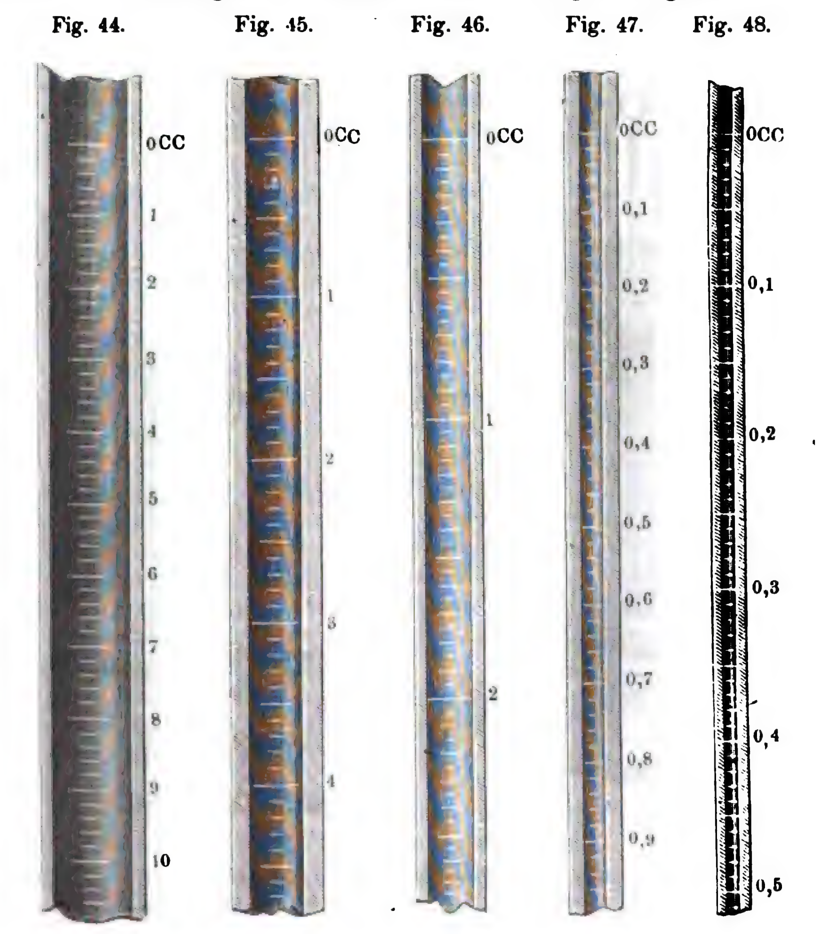
Wenn man die Pipette füllen will, so taucht man sie in die Flüssigkeit ein und saugt sanft in die Höhe. Hält man die Pipette zu wenig in die Flüssigkeit, so steigen Luftblasen mit auf, welche nachher hinderlich sind. Saugt man zu rasch, so reisst sich Luft aus der Flüssigkeit los und bildet oben einen hinderlichen Schaum; auch kann Flüssigkeit bis in den Mund gelangen. Namentlich kann in der Kugelpipette (Fig. 37) der aufspritzende Strahl in das Mundrohr dringen. Ist das Gefäss zum Theil gefüllt, so ist diese Gefahr beseitigt. Man saugt nun bis über die Marke auf und fährt augenblicklich, während man den Mund abzieht, mit der Spitze des Zeigefingers auf die Pipette; man hält sie gerade vor sich und lässt die Flüssigkeit langsam bis an die Marke herabsinken. Die Art des Haltens ist in Fig. 43 versinnlicht. Was man dabei mit dem Zeigefinger machen muss, kann man nicht sagen, denn es ist gleichsam nur ein Wollen, ein Denken, so leise ist die Bewegung des Fingers. Soll nur ein Tropfen fallen, wie es immer bei Vollendung einer Analyse stattfindet, so braucht man es nur zu denken

und er kommt schon. Allenfalls schiebt man den Finger leise vorwärts, gelüftet wird er aber dazu niemals. Die Uebung, einzelne Tropfen ganz nach Willkür fallen lassen zu können, muss vorher vollkommen erlangt werden, und man macht Versuche mit Wasser, bis man sicher ist. Es ist nichts unangenehmer, als eine fast vollendete Arbeit durch einen unerwarteten Guss ganz zu verderben.

Die Messpipetten sind cylindrische Röhren, welche oben und unten in Spitzen auslaufen. Man hat sie von 20 CC. abwärts bis zu 1 CC.

Eine Pipette von 20 CC. Inhalt, abgestrichen, ist etwa 330^{mm} lang, und 205^{mm} lang getheilt. Jeder CC. ist 10^{mm} lang und in fünf Theile getheilt. Die Theilung ist in natürlicher Grösse in Fig. 44 abgebildet.

Fig. 44. Fig. 45. Fig. 46. Fig. 47. Fig. 48.



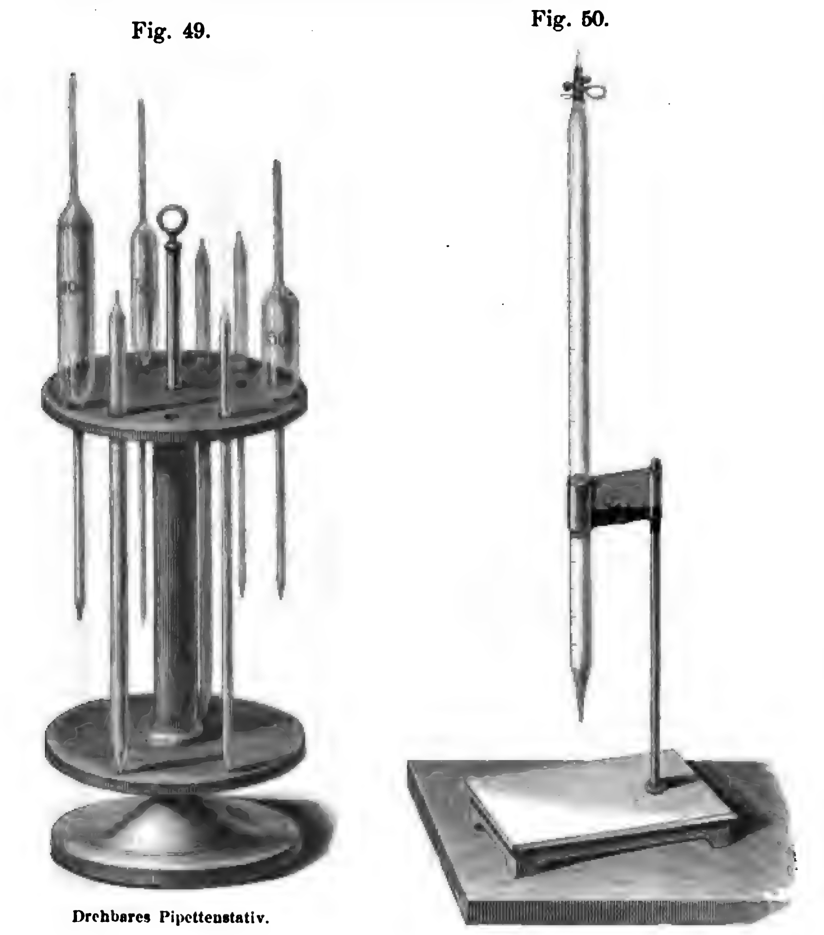
Pipettenröhren in natürlicher Erscheinung der Theilung.

Zwei Pipetten von 10 CC. Inhalt, abgestrichen, 390^{mm} lang, und 255^{mm} lang getheilt. 1 CC. ist 24^{mm} lang, in 10 Theile getheilt, und lässt sehr gut noch halbe Zehntel schätzen. Diese beiden Pipetten, welche einander ganz gleich sein müssen, dienen zu sehr vielen Arbeiten. Man vollendet damit alkalimetrische Operationen, man gebraucht sie zum Stellen der Normalflüssigkeiten.

Die Theilung ist aus Fig. 45 (a. v. S.) zu ersehen.

Fig. 49.

Fig. 50.



Drehbares Pipettenstativ.

Maasspipette mit oberem Schluss.

Pipetten, worin 1 CC. eine Länge von 27^{mm} einnimmt. Die Theilung ist aus Fig. 46 (a. v. S.) zu ersehen. Die Zehntel-Cub.-Cent. sind noch einmal in halbe getheilt. Unbequem.

Pipetten, worin 1 CC. eine Länge von 99 bis 100^{mm} einnimmt. Die Theilung ist aus Fig. 47 (a. v. S.) zu ersehen. Ist direct in Funfzigstel-

Cub.-Cent. getheilt, von denen die Hälften, also Hundertstel-Cub.-Cent., noch mit aller Schärfe abgelesen werden können.

Eine Pipette, worin 1 CC. eine Länge von etwa 200^{mm} einnimmt, ist direct in $^1/_{100}$ CC. getheilt, Fig. 48. Man liest Hundertstel direct ab und kann Tausendstel schätzen. Sie hat eine sehr feine Spitze, damit Theile von Tropfen abgestrichen werden können.

Alle diese Pipetten werden nach Bedürfniss angewendet.

Um sie gegen Bruch zu schützen, sie leicht greifen zu können und damit sie in der Ruhe abrinnen und trocknen, bewahre man die Pipetten auf einer Etagère, Fig. 49, worin dieselben theils stehen, theils hängen. Sie besteht ebenfalls aus zwei horizontalen Holzscheiben, welche durch eine hölzerne hohle Röhre verbunden sind. Die untere Scheibe ist undurchlöchert, die obere hat eine Anzahl ungleich weiter runder Löcher. Die innere Eisenstange sitzt in einem schweren, mit Blei ausgegossenen Fusse und die Tragevorrichtung dreht sich um diese Stange auf dem Fusse. Eine Hoch- und Tiefstellung ist nicht vorhanden, da sie keinen Zweck hat.

Eine Pipette oder Bürette mit Quetschhahnschluss am oberen Ende ist Fig. 50 abgebildet. Sie hat den Zweck, die Berührung der Flüssigkeit mit dem Kautschuk zu vermeiden, was bei Chamäleon von Wichtigkeit ist. Durch leises Drücken des Quetschhahns geht Luft ein und Flüssigkeit fliesst aus. Ich habe diese Form nicht bequem finden können. Es ist schwer, so leise zu drücken, dass nur Tropfen ausfliessen, und wider Willen kommt oft ein Strahl. Man kann diese Pipette nicht gefüllt stehen lassen, weil bei dem besten Schlusse durch Temperatur- und Luftdruckveränderungen Tropfen fallen. Bei Erschütterungen fliessen Tropfen aus und Luftblasen steigen auf, die gerade im Chamäleon lange stehen bleiben. Je mehr Luft die Pipette enthält, also gerade gegen Ende der Operation, folgt sie dem Willen am wenigsten, wie das ganz natürlich ist, da dann die Elasticität der Luft den grössten Effect hat. Etwas bequemer wird dieses Instrument, wenn man die Kautschukröhre bis nach der untern Spitze verlängert, hier den Quetschhahn anbringt, und das Ende der Kautschukröhre mit einem capillaren Glasröhrchen endigt. Man hat nun beide Hände wenigstens dicht bei einander.

Um Mess-Pipetten mechanisch reinigen zu können, lässt man das obere Ende in natürlicher Weite und schliesst es durch einen Kork mit dünner Glasröhre.

Alle Pipetten und Ausflussspitzen bestreiche man, nachdem sie trocken und etwas erwärmt sind, mit Paraffin oder Talg. Die ausfliessenden Tropfen werden kleiner und die Flüssigkeit steigt niemals an der äusseren Wand durch Capillarität in die Höhe.

Maassflaschen.

Metrisches Maass- und Gewichtssystem.

§. 4. Zur Herstellung der Normalprobeflüssigkeiten, sowie zur schnellen Abmessung bestimmter grösserer Maasse, zur Vertheilung gegebener Mengen von Stoffen in bestimmte aliquote Theile bedient man sich der Maassflaschen. Die einfache Beziehung, welche in dem metrischen Maasssysteme der Franzosen obwaltet, hat dieses Maass- und Gewichtssystem allgemein zu diesem Zwecke in Anwendung gebracht. Da die ganze Titrirmethode sich auf eine Anwendung dieses Maasses und Gewichtes gründet, so ist es am Orte, über das metrische Maass- und Gewichtssystem hier etwas zu sagen.

Bekanntlich hat die Commission, welche die Bearbeitung dieses Gegenstandes übernommen hatte, die Grösse eines Erdmeridians als Urmaass angenommen. Es sollte nämlich ein natürliches Urmaass angenommen werden, an welches jederzeit wieder die davon abgeleiteten Maassstäbe (*étalons*) angelegt werden könnten. Ein solches uns zugängliches Urmaass ist aber auf unserer Erde nicht vorhanden, als gerade die Grösse der Erde selbst, und diese kann nur durch eine sehr schwierige, zeitraubende und kostspielige Operation, nämlich eine Gradmessung, gefunden werden. Eine andere, viel leichter zugängliche und leicht bestimmbare absolute Grösse war in der Länge des Secundenpendels gegeben. Es ist nämlich aus inneren mechanischen Gründen nicht anders möglich, als dass die Umwälzung der Erde um ihre ideale Achse, der Sternentag, absolut immer gleich lang sein müsse. Sobald diese Gleichheit der Zeit gegeben ist und die Attractionskraft der Erde unter einer bestimmten Breite ebenfalls constant ist, was sie bei ihrer gleichbleibenden Masse sein muss, so ist auch die Länge des Secundenpendels gegeben. Wenn man deshalb ein Secundenpendel so regulirt, dass es genau in einem Sternentage 86400 Schwingungen macht, so ist die Länge dieses Pendels von seinem Aufhängungspunkte bis zu seinem Schwingungspunkte eine constante Grösse. Dies zu erreichen bietet aber das Kater'sche Reversionspendel ein sehr genaues Mittel, und es erscheint darin die Länge des Secundenpendels als die absolute Entfernung zweier sehr harter und scharfer Stahlschneiden. Man konnte also dabei eine wirklich messbare Grösse mit unseren Maassstäben vergleichen. Die Commission hat aber in der Ueberschwänglichkeit jener Zeit dieses Mittel verworfen, weil es noch einen Factor, nämlich die Zeit, einschloss, und hat dafür ein Urmaass genommen, welches keinem einzelnen Menschen zugänglich ist und dessen Bestimmung unendlich vielen Veranlassungen zu Fehlern unterworfen ist. In der That hat auch

Bessel später nachgewiesen, dass das Meter nicht genau der zehnmillionste Theil eines Meridianquadranten ist. Es ist dabei Niemandem eingefallen, das abgeleitete Maass jetzt nach dem genauer festgestellten Urmaasse corrigiren zu wollen, und das Meter wird seine angenommene Länge behalten, selbst wenn sich herausstellen sollte, dass es um mehrere Zolle falsch wäre. Das Meter ist uns also ein absolutes Maass, dessen Urmodell in den Staatsarchiven zu Paris niedergelegt ist. Von diesem Urmaass ist nun das Gewicht abgeleitet. Das Gewicht eines Würfels Wasser, dessen Seite $^1/_{10}$ Meter ist, wie der schwarze Strich, Fig. 51, bei

Fig. 51.

Ein Zehntel Meter.

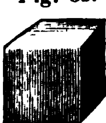
seiner grössten Dichtigkeit, bei 4° C., soll heissen Kilogramm und sein Volum Litre. Theilt man dieses Gewicht in 1000 gleiche Theile, so heisst ein solcher Theil ein Gramm. Dieses ist also das Gewicht eines Würfels Wasser, dessen Seite $^1/_{10}$ von der obigen Länge, Fig. 51, ist, denn ein Würfel, dessen Seite 10 Längeneinheiten hat, hat einen Inhalt von 1000 Cubikeinheiten. Die Fläche eines solchen Würfels ist in Fig. 52 in natürlicher Grösse abgebildet. Da Fig. 51 schon $^1/_{10}$ Meter ist, so ist die Kante dieses kleinen Würfels $^1/_{100}$ Meter oder ein Centimeter, und sein Würfel heisst Cubikcentimeter (Fig. 53). Das Gewicht eines Cubikcentimeters Wasser bei 4° C. ist nun das Gramm. Dies ist der einfache Zusammenhang zwischen Maass und Gewicht bei allen hier angewendeten Werkzeugen.

Fig. 52.



Quadratcentimeter.

Fig. 53.



Cubikcentimeter.

Die Temperatur von 4° C. ist für uns von keiner Bedeutung und wir wählen constant eine andere Temperatur, bei welcher das Wasser eine eben so bestimmte Ausdehnung hat als bei dem Punkte seiner grössten Dichtigkeit. Die Temperatur von 4° C. könnte man nur eine kurze Zeit des Jahres haben und müsste alsdann in einer unbehaglichen Umgebung arbeiten. Im Werke ist überall die Temperatur von 14° Réaumur = $17^1/_2{}^0$ Centesimal angenommen. Man kann sie im höchsten Sommer durch Einsetzen der Flaschen in frisches Brunnenwasser leicht herstellen; im Winter haben in einer wohlgeheizten Stube (15° R.) die meisten Gegenstände die Temperatur von 14° R., und im Frühjahr und Herbst stellt sich in geschlossenen Räumen ebenfalls die Temperatur nicht weit davon. Uebrigens ist auch eine Abweichung um einige Grade von der Normaltemperatur von geringer Bedeutung. Betrachten wir die Tabelle der wahren Volumina des Wassers von Despretz (Pouillet-Müller's Lehrbuch der Physik, 3. Aufl. 2. Bd. S. 313), so finden wir, dass das Volum des Wassers, welches bei 17° C. 1,0012, bei 20° C. 1,00179 ist. Die Differenz ist 0,00059 = $^1/_{1700}$. Die Flüssigkeit wäre also für eine Vernachlässigung von 3 Graden um $^1/_{1700}$ zu viel ausgedehnt. Dies würde auf 1700 CC.

einen ganzen CC. ausmachen. Da aber die meisten Versuche unter 100 CC. bleiben, so würde selbst für 100 CC. der Fehler nur $^1/_{17}$ CC. betragen. Dies bezieht sich immer noch auf das Volum des Wassers bei 4° C.; auf das Volum bei 17° C. bezogen, macht es noch weniger. Wollte man solche Wärmecorrectionen anbringen, so bietet uns die erwähnte Tafel von Despretz dazu die Grundlage, unter der Voraussetzung, dass sich alle die sehr verdünnten Salzlösungen wie reines Wasser verhielten. Wir haben nämlich hier:

	Wahres Volum des Wassers, das bei 4° C. als 1 gesetzt.	Wahres Volum, das bei 17° C. als Einheit gesetzt.	Correction der Flüssigkeit für m Cub.-Cent.
12° C.	1,00047	0,99927	+ 0,00073 m
13° C.	1,00058	0,99938	+ 0,00062 m
14° C.	1,00071	0,99951	+ 0,00049 m
15° C.	1,00087	0,99967	+ 0,00033 m
16° C.	1,00102	0,99982	+ 0,00018 m
17° C.	1,00120	1	
18° C.	1,00139	1,00018	— 0,00018 m
19° C.	1,00158	1,00037	— 0,00037 m
20° C.	1,00179	1,00058	— 0,00058 m
21° C.	1,00200	1,00080	— 0,00080 m

Man ersieht aus dieser Tafel, wie klein die Correctionswerthe sind, und dass, wenn man die Normaltemperatur nicht in zu schreiender Weise überschreitet, man keinen grossen Fehler zu begehen in Gefahr ist. Auch müsste bei Anbringung der Correction die Reactionserscheinung ungemein scharf und hervorspringend sein, indem ein Tropfen mehr oder weniger auf 100 CC. schon die Grösse dieser Correction übersteigt. Es würde nun doch unbegründet sein, eine so scharfe Correction anzubringen, wenn man in der Beobachtung der Erscheinung nicht bis auf diese Grösse hin sicher wäre. Auf der anderen Seite kann man sich durch den Anblick der obigen Tafel beruhigen, wenn man bisher eine solche Correction noch nicht anzubringen für nöthig gefunden hat.

Bei Graduirung der Flaschen und Pipetten beobachtet man die Normaltemperatur ganz genau, weil dies nur eine einmalige Mühe von dauerndem Nutzen ist.

Die am meisten gebrauchte Maassflasche ist die Litreflasche. Ihr Inhalt ist ein Würfel von $^1/_{10}$ Meter Seite (Fig. 51, a. v. S.). Für uns ist ihr Inhalt das Volum von 1 Kilogramm Wasser bei 14° R.

Die Litreflasche muss die Marke im engen Theile des Halses haben, damit eine Haarbreite höher oder tiefer wenig ausmacht. Es muss noch über der Marke ein ansehnlicher Luftraum bleiben, damit man gut umschütteln kann.

Um eine Litreflasche machen oder controliren zu können, muss man eine grosse und gute Wage und ein richtiges Kilogramm haben. Die Wage, welche ich zu diesen Arbeiten benutzte, ist stark genug, um auf jeder Seite 5 Kilogramm zu tragen und doch noch einen Ausschlag bei 5 Milligramm Uebergewicht zu geben.

Um ein richtiges Kilogramm zu erhalten, habe ich mir lange Mühe gegeben. Ein solches, welches ich aus der Münze zu Paris mitgebracht hatte, war bedeutend unrichtig, da es sich im Inneren oxydirt hatte. Durch die Gefälligkeit der Herren Repsold in Hamburg erhielt ich ein massives Kilogramm, welches eine genaue Copie des Platinkilogramms des verstorbenen Etatsrathes Schuhmacher in Altona ist. Schuhmacher hatte sein Platinkilogramm durch ein sehr mühsames, aber zuverlässiges Verfahren mit dem gesetzlichen Kilogramm der Archive in Paris verglichen. Dieses Urkilogramm, welches ein Cylinder von Platina ist, wurde von einer Commission, an deren Spitze Laplace stand, am 22. Juni 1799 in den Archiven der französischen Republik deponirt, dort von dem *Garde des Archives*, Herrn Camus, in Empfang genommen, sogleich in einen doppelten eisernen Schrank gelegt und unter vier Schlössern eingeschlossen. Mit diesem Kilogramm wurde dasjenige des Herrn Etatsrathes Schuhmacher unter Mitwirkung von Arago verglichen und als Mittel von 51 Wägungen gefunden, dass seines 0,41 Milligramm leichter sei als das gesetzliche Kilogramm der Archive. Mit diesem Kilogramm Schuhmacher's ist das in meinem Besitze befindliche Kilogramm von Repsold verglichen und nach dem vom 8. April 1851 datirten Briefe von A. und G. Repsold in Hamburg bis auf 0,000001 (1 Milliontheil) seines Gewichtes als richtig anzusehen, indem es sich bei der Vergleichung um 1,1 Milligramm zu leicht erwies. Dieses Kilogramm gebrauche ich nur alle paar Jahre einmal, um meine übrigen Gewichte, von oben anfangend, darnach zu reguliren. Ein direct und möglichst genau davon copirtes Kilogramm mit Zulegung der fehlenden 1,5 Milligramm dient zur Anfertigung der Litreflaschen.

Man bringe zunächst eine vorläufig durch Wasser probirte und gut gefundene ganz trockene Flasche mit dem Kilogramm auf eine Schale der Wage und stelle das Gleichgewicht durch metallische Körper her. Wenn dies geschehen ist und die Wage scharf einsteht, so nehme man das Kilogramm von der Wage und giesse destillirtes Wasser von 14° R. hinein. Das letzte scharfe Einstehen wird durch eine sehr spitze Pipette hervorgebracht

Sobald dies geschehen, wird ein dünnes Thermometer, welches in einem die Flasche genau schliessenden Korke sitzt, Kork und Thermometer mit destillirtem Wasser benetzt, in die Flasche gesetzt, so dass die Ku-

gel im Wasser hängt. Die Flasche ist nun geschlossen und wird geschüttelt, bis das Thermometer 14⁰ R. zeigt, zu welchem Zwecke man sie entweder in kaltes oder warmes Wasser setzt, bis dieser Erfolg eingetreten ist. Man kann sie dann nach Entfernung des Thermometers und sorgfältigem Abtrocknen noch einmal auf die Wage setzen, um zu sehen, ob sich nichts geändert habe.

Die Flasche wird jetzt auf einen horizontalen Tisch gestellt, und ein schmales Stückchen Gummipapier, welches einen zarten Strich von Tinte hat, so aufgeklebt, dass bei horizontalem Anschauen der Strich den untersten Theil des Flüssigkeitsmeniscus berührt. Das Uebertragen dieser Marke auf das Glas selbst geschieht mit einem Schreibdiamant. Es ist ein grosser Vorzug, wenn dieser Strich rund um den Hals der Flasche läuft. Dies mag jedoch nicht gut ohne eine Drehbank geschehen. Auf dieser befindet sich ein hohles Futter, um den runden Boden der Flasche aufzunehmen. Im Halse der Flasche ist ein durchbohrter Kork, gegen dessen Bohrung die conische Spitze des Reitnagels der Drehbank eingespannt wird. Man lässt nun die Flasche sanft umlaufen, um zu sehen, ob sie central eingespannt sei, und erreicht dies zuletzt durch Drücken auf den Kork. Sobald die Flasche central läuft, richtet man auf den Strich der Marke einen Schreibediamant, der mit einem Charnier auf der Auflage der Drehbank befestigt ist. Man rückt diesen so lange, bis er genau auf dem schwarzen Striche liegt. Nun macht man einen zarten Probestrich, um mit der Loupe zu sehen, ob der Diamantstrich genau in die Verlängerung der Marke fällt. Sobald dies eintrifft, benetzt man die Stelle des Halses mit Speichel, legt den Diamant sanft auf und lässt die Flasche einigemal umlaufen. Es schneidet sich dadurch ein sehr zarter vollkommen in einer Ebene liegender Schnitt auf dem Hals der Flasche ein, wie in Fig. 54. Beim Gebrauche der Litreflasche fasst man dieselbe schwebend an dem Rande des Halses, und hält das Auge so, dass der kreisförmige Strich als eine gerade Linie erscheint, und der vordere Theil der Linie den hinteren genau deckt. Es ist dadurch jede Parallaxe vermieden. Die Flüssigkeit erscheint alsdann wie in Figur 55. Die 1 und 2 Litreflasche ist in Fig. 56 und 57 abgebildet.

Fig. 54. Fig. 55.



Ablesung in der Litreflasche.

Ausser diesen Flaschen gebraucht man noch kleinere Flaschen zu 100, 200, 300, 500 CC., welche man in ähnlicher Weise darstellt. Diese Flaschen dienen dazu, um kleine Mengen Substanz in beliebige aliquote Theile zu theilen. Es giebt keine andere so genaue Methode der Ein-

theilung als diese, oder um sehr kleine Mengen einer Substanz allein herauszunehmen. Gesetzt, man wolle 1 Milligramm Jodkalium allein haben, so nehme man 0,5 Grm. Jodkalium, löse es in destillirtem Wasser und

Fig. 56. Fig. 57.



Litreflaschen.

ergänze das Volum zu 500 CC. Ein mit der Pipette herausgezogenes CC. Flüssigkeit enthält alsdann genau 0,001 Grm. Jodkalium. Oder man wolle das kohlensaure Natron bestimmen, welches in einer gegebenen Flüssigkeit, die man nicht ganz verwenden dürfe, enthalten ist, so verdünne man die Flüssigkeit auf 300 oder 500 CC., steche mit der Pipette 100 CC. heraus, titrire sie und multiplicire das Product mit 3 oder 5. Man hat alsdann noch Flüssigkeit genug übrig, um andere Bestandtheile darin zu bestimmen.

Die Litreflaschen dienen zur Herstellung titrirter Flüssigkeiten mit chemisch reinen gewogenen Substanzen, wie z. B. mit kohlensaurem Natron, Kleesäure, saurem chromsauren Kali, arseniger Säure und ähnlichen. Um dagegen eine andere diesen Flüssigkeiten entgegenstehende und äquivalente Flüssigkeit darzustellen, bedient man sich der Mischflaschen und Mischcylinder (Fig. 58 und 59 a. f. S.). Die Mischflasche ist eine möglichst cylindrische Flasche von 1000 bis 1200 CC. Inhalt und in Theile von 10 zu 10 CC. graduirt. Man kann daraus immer die Menge der vor-

handenen Flüssigkeit ablesen und die Zusätze berechnen. Einen ganz gleichen Zweck hat der Mischcylinder, der sich nur durch eine länger gestreckte Gestalt und grössere Abtheilungen auszeichnet. Er ist eben-



Fig. 59.



Fig. 58.

Mischflasche.

Mischcylinder.

falls von 10 zu 10 CC. graduirt und wird in gleicher Art wie die Mischflasche angewendet. Das Specielle seines Gebrauches wird in der Alkalimetrie an bestimmten Fällen gezeigt werden.

Das titrimetrische System.

§. 5.

Ursprünglich stellte man die titrirten Flüssigkeiten in solchen Stärken dar, dass sie bei Anwendung ganzer Grammen Substanz Procente eines bestimmten Körpers anzeigten. Man hatte deshalb für kohlensaures Natron eine andere Flüssigkeit als für kohlensaures Kali, und ebenso für Kalk und Ammoniak wieder andere. So viel mir bekannt ist, war John Joseph Griffin in London der Erste, welcher das atomistische System in die Maassanalyse einführte. Nach demselben enthält jede Titrirflüssigkeit in einem Litre ein Ganzes oder ein Zehntel Atom in Grammen ausgedrückt. Diejenigen Flüssigkeiten, welche 1 Atom im Litre enthalten, heissen normale, und die, welche $^1/_{10}$ Atom im Litre enthalten, heissen Zehntelnormale. Zu den empfindlichsten Reactionen wählt man die Zehntelnormalen und zu den minder empfindlichen die normalen Lösungen.

Ein specieller Fall wird dies deutlicher machen. Die krystallisirte Kleesäure (C_2O_3 + 3 Aeq.) hat das Atomgewicht 63. Löst man 63 Grm. krystallisirte Kleesäure zu einem Litre auf, so sättigt dieses Litre Flüssigkeit 1 Atom von jedem alkalischen Körper, und 100 CC. normale Kleesäurelösung sättigen $^1/_{10}$ Atom eines solchen. Es werden also von 100 CC. Normalkleesäure 6,911 Grm. kohlensaures Kali, 5,3 Grm. kohlensaures Natron, 2,8 Grm. Aetzkalk, 1,7 Grm. reines Ammoniak gesättigt. Wägt man nun die zu prüfenden Körper zu $^1/_{10}$ Atom ab, und bedient man sich einer 100 CC. enthaltenden Bürette, so werden die zur Sättigung verbrauchten Cubikcentimeter, die im Verlaufe des Werkes immer mit CC. bezeichnet werden, genau die Procente desjenigen Körpers angeben, dessen Atomgewicht man abgewogen hat. Wollte man bei kohlensaurem Kali die Procente dieses Salzes erfahren, so würde man 6,911 Grm. abwägen; wollte man das reine Kali erfahren, so würde man 4,711 Grm. abwägen und wollte man endlich die Procente Kohlensäure messen, so würde man 2,2 Grm. abwägen, weil das Atomgewicht der Kohlensäure 22 ist.

Würde man andererseits eine alkalische Lösung von 53 Grm. reinen kohlensauren Natrons, zu 1 Litre verdünnt, bereiten, so würden 100 CC. dieser Lösung $^1/_{10}$ Atom einer jeden Säure sättigen. Man müsste alsdann von den zu messenden Säuren die Schwefelsäure zu 4 Grm. abwägen, wenn man Procente von wasserleerer Schwefelsäure erfahren wollte; zu 4,9 Grm., wenn man Procente des Monohydrats suchte. Ebenso müsste man von Salpetersäure 5,4 Grm., von Salzsäure 3,646 Grm. abwägen, um die Procente dieser Körper zu erfahren. In dieser Art bestimmt man mit einer normalen Säure sämmtliche Alkalien und Erden, und mit einem normalen Alkali sämmtliche Säuren.

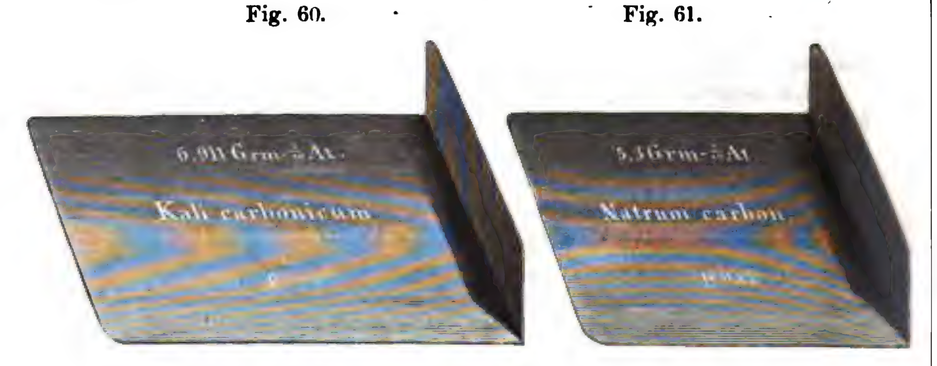
Es gilt deshalb die folgende Regel:

1) Bei normalen Flüssigkeiten wägt man $^1/_{10}$ Atom des gesuchten Körpers ab, und die verbrauchten CC. zeigen unmittelbar Procente des Körpers an, mit dessen Atomgewicht man abgewogen hat.
2) Bei Zehntelflüssigkeiten wägt man $^1/_{100}$ Atom des gesuchten Körpers ab, und die verbrauchten CC. zeigen die Procente des Körpers an, mit dessen Atomgewicht man abgewogen hat.

Durch dieses System wird die Anzahl der Titrirflüssigkeiten auf die kleinste Zahl beschränkt, und es entsteht eine Klarheit in der Beurtheilung des Zusammenhanges der Erscheinungen mit ihren Berechnungen, die nichts zu wünschen übrig lässt.

Für Fabrikanten und für solche Geschäfte, wo dieselbe Arbeit sich häufig wiederholt, ist es zweckmässig, die Atomgewichte in eigens zurecht-

Fig. 60. Fig. 61.



Atomgewichte zum Abwägen.

gemachten Gewichtsstücken zu besitzen, die man ohne Weiteres auf die im Gleichgewichte stehende Wage zu legen hat. Man stellt sie am besten aus Argentanblech dar, welches sich durch seine Härte, Politur und Indifferenz gegen Feuchtigkeit besonders dazu eignet, weit besser als Silberblech. Diese Platten geben auch einen anschaulichen Begriff von der relativen Grösse der Atomgewichte.

Es giebt aber auch viele Fälle, wo man nicht gerade ein bestimmtes Gewicht nehmen kann, sondern den Gehalt an einem gegebenen Objecte finden will. In diesem Falle findet eine einfache Berechnung statt nach den ursprünglichen Zahlen der Atomgewichte. Gesetzt, man hätte zu einer unbestimmten Menge kohlensauren Kalis 45 CC. Säure verbraucht, so hat man ganz einfach den Ansatz: 100 CC. : 6,911 kohlensaurem Kali $= 45$ CC. : x kohlensaurem Kali, woraus $x = \frac{6,911 \,.\, 45}{100} = 3,109$ Grm. kohlensaurem Kali gefunden wird.

Um diese Proportionalrechnung in eine einfache Addition zu ver-

wandeln, kann man im Voraus die Berechnung auf die neun Ziffern ausführen. Wir wissen, dass 1000 CC. Probesäure 69,11 Grm. kohlensaures Kali anzeigen: jeder CC. zeigt also $\frac{69,11}{1000} = 0,06911$ Grm. kohlensaures Kali an. Wir erhalten also eine Tafel von folgender Gestalt:

	Cubikcentimeter								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Kohlensaur. Kali	0,06911	0,13822	0,20733	0,27644	0,34555	0,41466	0,48377	0,55288	0,62199

Berechnen wir nach dieser Tafel die beispielsweise angenommenen 45 CC., so haben wir

40 CC. = 2,7644 (nämlich in der Columne 4 das Komma eine Stelle rechts)

\+ 5 CC. = 0,3455

macht 3,1099 Grm., wie oben.

Es ist demnach in allen Fällen die Berechnung in eine einfache Addition verwandelt, welche eben so genau ist wie die Proportionalrechnung, wenn man die ganzen Atomgewichte in die Tafel aufnimmt.

Ueber die verschiedenen Arten der Maassanalyse.

§. 6.

Im Verlaufe des Werkes wird man leicht die Beobachtung machen, dass nicht alle Bestimmungen in derselben Art ausgeführt werden.

Zunächst unterscheiden wir die

directe Bestimmung und diejenige durch die Restmethode.

Die directe Bestimmung ermittelt die Menge des zu suchenden Körpers durch die Wirkung auf ihn selbst oder eine äquivalente Menge eines durch ihn ausgeschiedenen andern Körpers. Die sichtbare Erscheinung tritt ein, wenn diese Wirkung vollendet ist. So tritt z. B. die rothe Farbe des Chamäleons auf, wenn das Eisenoxydul in Oxyd verwandelt ist; es tritt die rothe Farbe der Lackmustinctur ein, wenn das Alkali gesättigt und ein kleiner Ueberschuss von Säure vorhanden ist. Die directe Methode ist theoretisch die sicherste und man muss ihr a priori den Vorzug vor anderen Methoden geben. Bei der directen Methode steigt die Menge der zu verbrauchenden Maassflüssigkeit in gleichem Verhältniss mit dem

zu bestimmenden Körper selbst. Der zweite Fall, dass man nicht auf den Körper selbst wirkt, sondern auf eine äquivalente Menge eines anderen Körpers, tritt ein, wenn ein Körper wegen seiner Unlöslichkeit direct nicht gemessen werden kann. Alle Hyperoxyde, viele Säuren (Chromsäure, Chlorsäure, Jodsäure) entwickeln mit starker Salzsäure gekocht eine zu ihrem Sauerstoffgehalt in einem gewissen Verhältniss stehende Menge Chlorgas. Bestimmt man dieses Chlor durch eine directe Methode, so muss auch die Bestimmung des Körpers, von welchem das Chlor in Freiheit gesetzt worden, noch als direct angesehen werden, obgleich das Resultat auf einem Umwege erhalten wurde. Das Chlor lässt sich aber nicht so scharf bestimmen wie das Jod, und man kann im vorliegenden Falle das Chlor von Jodkalium absorbiren lassen, und dann das ausgeschiedene Jod durch unterschwefligsaures Natron bestimmen. Auch diese Bestimmung muss noch für direct in Bezug auf den ursprünglichen Körper angesehen werden, weil die Menge der Maassflüssigkeit mit der Menge des Körpers steigt und fällt.

Häufig nennt man auch den eben erwähnten zweiten Fall (Chlor) und dritten Fall (Jod) eine indirecte Bestimmung, was in Bezug auf den Körper sprachrichtig ist, während wir hier den Ausdruck direct nur im Gegensatze zur Restanalyse anwenden.

Bei der Restanalyse wird der Körper nicht selbst gemessen, sondern nur der Rest eines andern Körpers, der in einer bestimmten Menge zugesetzt nicht ganz von dem zu messenden Körper verändert oder zerstört worden ist. Z. B. Braunstein kann nicht durch eine eben genügende Menge Kleesäure oder Eisenoxydulsalz zersetzt werden, sondern nur durch einen Ueberschuss. Misst man diesen Ueberschuss zurück, so erhält man durch den Rest das Maass des zu bestimmenden Körpers.

Nach der Zerstörung des Manganhyperoxyds durch Kleesäure oder Eisenoxydulsalz hat man es nicht mehr mit einem Sauerstoff abgebenden, sondern mit einem Sauerstoff aufnehmenden Körper zu thun, dessen Menge durch einen oxydirenden Körper, hier Chamäleon, bestimmt wird. Kalkspath, Strontianit, Witherit können nicht durch eine eben genügende Menge Salpetersäure gelöst werden, sondern nur durch Erhitzen mit einer überschüssigen, aber gemessenen Menge Salpetersäure. Bestimmt man nun den überschüssigen Antheil der Säure durch Ammoniak oder Kali, so erhält man das Maass des Körpers in der angewandten Säure, weniger dem zugesetzten Alkali. Die Restmethode gestattet, wie der zweite und dritte Fall der directen Bestimmung, die Bestimmung einer grossen Menge verschiedenartiger Körper durch die Wechselwirkung zweier Körper, die immer dieselben bleiben, auszuführen. Alle Sauerstoff oder Chlor abgebenden Körper, welche im Stande sind Eisenoxydul in Oxyde zu verwandeln, können durch Messung des Restes an Eisenoxydulsalz in ganz gleicher Art bestimmt werden.

Sehr häufig kann man eine Bestimmung sowohl auf dem einen als dem anderen Wege vornehmen. Kocht man Braunstein mit Salzsäure und

bestimmt das ausgeschiedene Chlor oder Jod, so ist die Bestimmung eine directe; zersetzt man den Braunstein durch eine gemessene oder gewogene Menge von Kleesäure oder Eisenoxydulsalz und bestimmt den Rest eines dieser Stoffe durch Chamäleon, so hat man eine Restanalyse.

Die schönsten maassanalytischen Arbeiten werden durch eine Erscheinung geschlossen, welche in der Flüssigkeit selbst eintritt. Man hat deshalb nach jedem Zusatze nur zu beobachten, aber keine besondere Handlung auszuführen.

Sobald alles Eisenoxydul oder alle Kleesäure oxydirt ist, bleibt die rothe Farbe des Chamäleon sichtbar und die Operation ist beendigt.

In den meisten Fällen muss man einen Körper zusetzen, der durch seine sichtbare Veränderung das Ende der Operation anzeigt. Die Sättigung von Säuren und Alkalien bietet keine den Sinnen wahrnehmbare Erscheinung dar. Setzt man aber Lackmustinctur zu, so giebt diese durch ihre Farbe Anzeige über den Stand und das Ende der Operation. Einen solchen Körper nennt man Indicator.

Jodlösung ist zwar gelblich gefärbt, allein bei sehr starker Verdünnung kaum mehr sichtbar. Giebt man Stärkelösung hinzu, so erhält man ein viel lebhafteres Farbenspiel als ohne dieselbe, und die Stärke ist hier der Indicator.

Wenn Chlormetalle durch Silberlösung gefällt werden, ist einfach chromsaures Kali der Indicator.

In der Regel soll die Erscheinung, welche das Ende anzeigt, in der Flüssigkeit selbst eintreten. Es giebt aber viele Fälle, wo dies nicht thunlich ist. In diesem Falle bringt man einen Tropfen der Flüssigkeit auf einen Porzellanteller, und setzt nun von einem anderen Körper mit einem Glasstabe etwas hinzu, um das Ende der Erscheinung zu beurtheilen. Eigentlich ist dies ein Reactionsversuch in kleinem Maassstabe.

Chromsäure oxydirt Eisenoxydul in saurer Lösung, und man bestimmt mit einer Lösung von saurem chromsauren Kali das Eisenoxydul. Das Ende der Erscheinung, dass nämlich kein Eisenoxydul mehr vorhanden sei, kann man nicht mit den Augen wahrnehmen.

Nun giebt rothes Blutlaugensalz mit Eisenoxydulsalzen eine blaue Fällung, allein man kann von vornherein zu dem Versuche kein rothes Blutlaugensalz setzen, weil man ja nur den Zeitpunkt erkennen will, wo die Flüssigkeit keine blaue Färbung mehr giebt, und sie im Beginne auf jeden Fall eine sehr starke Reaction giebt.

Man muss also die Probe ausserhalb des Versuches auf einem Teller vornehmen. Dieser Fall ist noch günstig. Es giebt aber Fälle, wo man zu jedem Versuche eine Filtration vornehmen muss, wenn nämlich ein in der Flüssigkeit befindlicher Niederschlag selbst von dem Indicator verändert wird.

Man wolle Phosphorsäure durch essigsaures Eisenoxyd bestimmen. Das Ende der Operation ist eingetreten, wenn alle Phosphorsäure gefällt und etwas Eisenoxyd im Ueberschuss vorhanden ist. Das Eisenoxyd

kann durch gewöhnliches Blutlaugensalz angezeigt werden, allein man kann dieses nicht in die Flüssigkeit selbst bringen, weil auch das phosphorsaure Eisenoxyd davon blau gefärbt wird. Man wendet die Betupfung mit Filtration an.

Die Betupfungsanalysen sind mühsamer und unsicherer, als jene mit Beobachtung in der Flüssigkeit selbst. Man verliert immer einen Theil der Substanz, den man nicht in Rechnung bringen kann; man ist leicht dem Falle ausgesetzt, dass man den richtigen Punkt übersprungen hat. Wenn ein kleiner Theil der Flüssigkeit schon die Erscheinung zeigt, so ist in der ganzen Flüssigkeit schon eine grössere Menge des messenden Körpers vorhanden, und dieser Ueberschuss beträgt absolut um so mehr, je mehr man Flüssigkeit hat. Bei der Betupfungsanalyse thut Uebung und Aufmerksamkeit sehr viel, durch welche man die Mängel der Methode ausgleichen muss, während eine gute Methode, wie die Bestimmungen durch Jod mittelst Stärke, oder von Chlor durch Silber mittelst chromsauren Kali's als Indicator, selbst in den Händen eines Neulings richtige Zahlen geben.

In Bezug auf die Natur der Maassflüssigkeiten unterscheidet man die Flüssigkeiten im System und die empirischen Flüssigkeiten. Die nach dem System dargestellten Maassflüssigkeiten enthalten 1 Atom oder $^1/_{10}$ Atom Substanz, in Grammen ausgedrückt, auf 1 Litre Raum. Jedes Cubikcentimeter enthält $^1/_{1000}$ oder $^1/_{10000}$ Atom Substanz und zeigt ebenfalls $^1/_{1000}$ oder $^1/_{10000}$ Atom, in Grammen ausgedrückt, von der zu bestimmenden Substanz an. Die systematischen Flüssigkeiten werden aus reinen Substanzen dem Gewichte nach bereitet und bedürfen keiner Prüfung, wenn die Substanz rein war. Im Allgemeinen kann man leichter bestimmen, ob eine Substanz rein ist, als ob sie eine äquivalente Menge einer anderen sättigt. Prüft man eine frisch bereitete Normal- oder Zehentnormalflüssigkeit, so stellt man die Reinheit der Substanz in Zweifel, die doch eigentlich ausser allem Zweifel stehen sollte. Prüft man die Stärke einer frisch bereiteten Maassflüssigkeit mit gewogenen Mengen einer andern Substanz, und erhält man Resultate, die im System nicht möglich sind, so war eine Substanz unrein. Welche es war, kann man nicht durch die Maassanalyse bestimmen, sondern muss anderweitig durch chemische Versuche festgestellt werden. Hat eine systematische Flüssigkeit längere Zeit gestanden, so dass sie durch Verdunstung, Oxydation oder Entmischung verändert sein kann, so prüft man sie gegen gewogene chemisch reine Stoffe. Man verzichtet dann auf den Vortheil der ersten Darstellung aus reinen Stoffen und bestimmt in der weiter unten beschriebenen Weise den Factor, mit dem ihre Mengen multiplicirt werden müssen, um normal oder zehentnormal zu geben.

Empirische Flüssigkeiten nennt man solche, welche im Litre 10 Gramm, also im Cubikcentimeter 10 Milligramm Substanz enthalten, oder von denen 1 Cubikcentimeter 10 Milligramm eines andern Stoffes anzeigt. Man bedient sich dieser Flüssigkeiten in technischen Etablisse-

ments, Fabriken, Hütten, wo nur einerlei Stoffe oder nur wenige bestimmt werden. Man umgeht dadurch die Anwendung der Tafeln, hat die Substanzen nicht nach dem Atomgewicht, sondern in ganzen Grammen abzuwägen, und kann dennoch Procente des zu bestimmenden Körpers ablesen. Hat man eine Säure, von welcher 100 Cubikcentimeter genau 1 Gramm reines kohlensaures Natron sättigen, und wägt man nun 1 Gramm einer Soda von unbekanntem Gehalte ab, so sind die verbrauchten Cubikcentimeter der Säure die Procente an reinem kohlensauren Natron. Man kann diese Flüssigkeit aber nicht für kohlensaures Kali gebrauchen, oder muss die abzuwägende Menge desselben berechnen, wodurch man unbemerkt wieder in das System einrückt. Das System erlaubt eine Säure für alle Basen und ein Alkali für alle Säuren zu haben. Von empirischer Flüssigkeit gehört zu jedem Alkali und zu jeder Säure eine besondere Flüssigkeit. Die empirische Flüssigkeit ist also anwendbar, wo man nur mit einer Substanz zu arbeiten hat. In der Sodafabrik kommt kein Kali vor und deshalb kann man sich der empirischen Lösung bedienen.

Ganz unbestimmte Flüssigkeiten sind solche, von deren Zusammensetzung dem Gewichte nach man nichts weiss, oder die weder im System, noch empirisch richtig sind. Man bestimmt ihren Werth mit abgewogenen Mengen einer reinen Titresubstanz und berechnet den Factor, wornach sie normal oder zehentnormal werden. Hat man nur immer einen und denselben Körper zu bestimmen, so berechnet man den Werth eines CC. auf diesen Körper, und bemerkt ihn an der Flasche. Man nennt dies den Titre nehmen. Aendert man den Werth der Flüssigkeit durch Verdünnen oder Zusatz von Substanz, bis er einer bestimmten Bedingung entspricht, so nennt man dies den Titre stellen.

Analysen ohne Büretten.

§. 7. Man kann alle Analysen ohne Büretten, Litreflaschen und Pipetten machen, wenn man die verbrauchten Mengen der Maassflüssigkeit abwägt statt abliest.

Die ganze Operation und Erscheinung bleibt dieselbe, nur wägt man die Maassflüssigkeit ab. Man bedarf dazu eines Gefässes, aus dem man die Maassflüssigkeit im Strahl und tropfenweise ausgiessen kann, ohne etwas zu verlieren.

Man bedient sich dazu am besten eines dünnwandigen Glases von etwa 300 CC. Inhalt, welches mit einem Korke versehen ist, durch welchen die Ausflussröhre und die Röhre mit der Blasekugel geht (siehe Fig. 62 a. f. S.). Drückt man auf die Kautschukkugel, so fliesst Flüssigkeit aus, und zwar so genau nach dem Willen des Arbeitenden, dass man Theile eines Tropfens abstreichen kann. Titrenehmung und Analyse

geschehen nach derselben Art. Man bestimmt das Gewicht der Flasche mit Inhalt auf einer etwas grösseren empfindlichen Wage, ruft dann die Enderscheinung hervor und wägt wieder. Die Differenz beider Zahlen ist die verbrauchte Menge, und zwar sehr genau. Man ist dabei unabhängig von der Veränderung, welche die Flüssigkeit durch Erwärmung oder Abkühlung, aber nicht durch Verdunstung, Oxydation und Zersetzung erleidet. Bei Anwendung der Methode wird man sich bald überzeugen, dass man einen wesentlichen Vortheil der Maassanalyse, nämlich den Gewinn an Zeit, ganz aus der Hand giebt. So viel Zeit eine Wägung mehr als eine Ablesung an der Bürette in Anspruch nimmt, so viel verliert man bei jeder Operation, und dies addirt sich, wenn man viel arbeitet.

Fig. 62.



Flaschenbürette.

Es soll hier nur die Möglichkeit in einem besonderen Falle beschrieben, aber nicht empfohlen werden.

Analysen ohne Gewichte.

§. 8. Eine Bestimmung dem Gewichte nach, ohne Anwendung von Gewichten, erscheint sonderbar und ist dennoch ganz einfach, ja eben so genau als mit Anwendung der genauesten Gewichte. Man bedarf nur einer guten Wage und reiner Titresubstanzen.

Man lege auf die beiden Schalen einer gleicharmigen Wage auf die linke Seite eine beliebige Menge einer reinen Titresubstanz und auf die rechte Seite die gleiche Menge der zu prüfenden Substanz. Dann rufe man die Enderscheinungen mit einer beliebig starken Maassflüssigkeit hervor. Die CC. für die zu untersuchende Substanz, dividirt durch die CC. der reinen Substanz, stellen den Gehalt der zu untersuchenden Substanz an der reinen in Gestalt eines Bruches dar, den man leicht in Procente verwandeln kann.

Gesetzt, man habe gleichviel von chemisch reinem kohlensauren Natron und von einer käuflichen Soda abgewogen; die chemisch reine Substanz habe 48 CC. einer beliebigen Säure, die Soda 36 CC. derselben Säure aus derselben Bürette verbraucht, so ist der Gehalt der Soda an reinem kohlensauren Natron $\frac{36}{48} = 75\ ^0/_0$.

Folgender Versuch wurde ausgeführt. Ein kleiner Ring von Eisendraht wurde auf die Wage gelegt und sein Gewicht auf der anderen Seite mit schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak ausgeglichen. Der Eisendraht wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst und dann mit einer

Lösung von saurem chromsauren Kali oxydirt, bis die Betupfung mit Kaliumeisencyanid keine Bläuung mehr erzeugte.

Es wurden 59,4 CC. Chromlösung verbraucht. Zu dem gleichen Gewichte Eisendoppelsalz wurden 8,5 CC. Chromlösung verbraucht. Der Eisengehalt des Eisendoppelsalzes wäre demnach $\frac{8,5}{59,4}$ oder 14,309 Procent; nach der Formel 14,286. Der Zusammenhang ist einleuchtend.

Die Menge der Maassflüssigkeit für die reine Substanz stellt 100 Procent vor; eine gleiche Menge unreiner Substanz muss so viel weniger Maassflüssigkeit gebrauchen, als sie weniger von der reinen Substanz enthält. Man ist von der Stärke der Maassflüssigkeit ganz unabhängig und vermeidet auch die Fehler der Eintheilung eines Gewichtssatzes. Es kommt nur darauf an, zwei ganz gleiche Mengen abzuwägen, was durch doppelte Wägung auf derselben Schale geschehen kann. In diesem Falle braucht die Wage nicht einmal gleicharmig, sondern nur empfindlich zu sein.

Wenn man so verfährt, wie eben beschrieben wurde, so setzt jeder Versuch eine besondere Titrenahme voraus. Allein auch dies lässt sich vermeiden, wenn man die linke Seite der Wage mit einem beliebigen bleibenden Stücke, z. B. einem Silbergroschen oder 1/2 Frank, belastet, und nun auf der rechten Schale einmal die reine Titresubstanz, das andere Mal die zu prüfende Substanz ins Gleichgewicht bringt. Die für das Gewicht der reinen Substanz gefundene Zahl CC. gilt für die ganze Menge der ihrer Stärke nach ganz unbekannten Maassflüssigkeit und für die Substanz, die als Titre gedient hat. Man hat also auf der Flasche nur zu bemerken, was für eine Flüssigkeit darin ist, dann die Natur der Titresubstanz und die Anzahl der CC., die dem constanten Gewichte entsprechen. Diese Zahl ist immer der Divisor zu den CC. für ein gleiches Gewicht einer unreinen Substanz, worin man die Procente der reinen Titresubstanz sucht.

Die Anwendung dieser Methode setzt bis hierher den Besitz reiner Titresubstanzen voraus, die sich abwägen lassen. Kann man solche nicht darstellen, so kann man sich anderer reiner Stoffe bedienen, die zu den zu bestimmenden in einem bekannten Verhältniss stehen.

Wenn man reines wasserleeres Manganhyperoxyd besässe, so würde es die Titresubstanz zu den Braunsteinanalysen sein, und man könnte aus der Abmessung gleicher Mengen MnO_2 und Braunsteinpulvers den Gehalt des letzteren an ersterem finden. Es lässt sich aber MnO_2 im reinen Zustande und wasserfrei nicht darstellen. An dessen Stelle nehme man z. B. saures chromsaures Kali, weil sich dieser Körper durch eine gemeinschaftliche Substanz, Eisenoxydulsalze, zersetzen lässt, oder weil beide mit Salzsäure erhitzt Chlor entwickeln, welches durch Aufnahme in Jodkalium mit unterschwefligsaurem Natron gemessen werden kann. Es ist gleichgültig, welche Methode man anwende, nur für beide Stoffe dieselbe Methode. Die für das chromsaure Kali erhaltenen CC. bedürfen aber noch

einer Correction, ehe man sie anwenden kann. Dazu leitet uns folgende Betrachtung. 1 At. doppeltchromsaures Kali (147,59) giebt bei der Zersetzung 3 At. = 24 Sauerstoff ab; dagegen 1 At. MnO_2 (43,57) giebt nur 1 At. Sauerstoff = 8 ab. Wir müssen aber wissen, wie viel Sauerstoff ein dem chromsauren Kali gleich grosses Gewicht Manganhyperoxyd abgeben würde, weil wir das doppelt-chromsaure Kali statt des nicht zu habenden reinen MnO_2 abgewogen haben. Die Proportion 43,57 : 8 = 147,59 : 27,099 zeigt, dass 147,59 Manganhyperoxyd 27,099 Sauerstoff abgeben würden, während ein gleiches Gewicht doppelt chromsaures Kali nur 24 abgiebt. Die zur Reduction verwendeten CC. von Eisenoxydullösung oder unterschwefligsaurem Natron müssen in demselben Verhältniss stehen, wie die abzuwägenden Mengen Sauerstoff. Ein gleiches Gewicht reines MnO_2 würde 27,099 CC. erfordern, während das doppelt chromsaure Kali nur 24 CC.; es ist also:

$$24 \,.\, x = 27{,}099$$

$$x = \frac{27{,}099}{24} = 1{,}129.$$

Man hat demnach die für das doppelt chromsaure Kali gefundenen CC. mit 1,129 zu multicipliren und erhält dann dieselbe Zahl, als wenn man ein gleiches Gewicht reines MnO_2 abgewogen und in gleicher Art gemessen hätte. Hätte man Jod gegen Braunstein abgewogen, so würde man die CC. des unterschwefligsauren Natrons für das Jod mit $\frac{127}{43{,}57} = 2{,}915$ zu multipliciren haben.

Wenn man kohlensaures Natron mit kohlensaurem Kalk mässe, so hätte man mit $\frac{50}{53}$ d. h. $\frac{\text{1 At. kohlens. Kalk}}{\text{1 At. kohlens. Natron}}$ zu multipliciren.

Man wolle das gebundene Chlor in einer neutralen Verbindung bestimmen, so wäge man gleiche Mengen reines Kochsalz und der zu untersuchenden Substanz ab, und titrire beide mit chromsaurem Kali als Indicator und salpetersaurem Silberoxyd. Man erhält alsdann den Procentgehalt der Substanz an Kochsalz, woraus man das Chlor berechnet. Es ist hierbei gleichgültig, ob das Chlor in der Substanz als Chlornatrium oder als sonstige Chlorverbindung enthalten war.

So hätten wir uns so weit des Irdischen entäussert, dass wir zu Anstellung einer jeden maassanalytischen Bestimmung nur

1. einer Wage,
2. reiner Titresubstanzen,
3. einer in gleiche Volumina (gleichgültig ob CC. oder nicht) getheilten Bürette und
4. eines Silbergroschen

bedürfen.

Analysen ohne Hülfe von Wage und Gewichten können nur in äusserst seltenen Fällen ausgeführt werden. Man muss erst wissen, dass eine Substanz

nur zwei Bestandtheile habe, und dann müssen sich diese Bestandtheile analytisch trennen und mit derselben Titreflüssigkeit bestimmen lassen; z. B. man wisse, dass Messing nur Kupfer und Zink enthalte. Man löst in Salpetersalzsäure auf und scheidet das Kupfer durch Schwefelwasserstoff aus. Das Schwefelkupfer löse man wieder in Salpetersäure und übersättige mit Ammoniak. Die ammoniakalische Kupferlösung kann man mit Schwefelnatrium fällen und die verbrauchten CC. notiren. Das Zink ist im Filtrat. Man kocht den Schwefelwasserstoff weg, fällt und löst mit Ammoniak und bestimmt ebenfalls mit Schwefelnatrium. Die beiderseitig verwendeten CC. Schwefelnatrium mit dem Atomgewicht des betreffenden Metalls multiplicirt, geben Zahlen, die das relative Verhältniss beider Metalle bezeichnen, also auf Procente berechnet werden können. Man sieht leicht ein, dass dies eigentlich nur ein Kunststück ist ohne allen Werth, während die vorherige Methode der Analyse ohne Gewichte sehr sichere und genaue Resultate geben muss und ungemein einfach ist.

Zweiter Abschnitt.

Alkalimetrie.

Allgemeines.

§. 9. Die Alkalimetrie umfasst alle Aufgaben, welche sich auf die Operation des Sättigens von Alkalien und Säuren gründen. Es wird also die Acidimetrie ebenfalls dahin gerechnet, da man durch Uebersättigen mit einer bestimmten Menge Alkali jede acidimetrische Aufgabe in eine alkalimetrische verwandeln kann.

Die alkalimetrische Probe wird meistens nach der sichtbaren Farbenveränderung beurtheilt, welche gewisse organische Farbstoffe durch Alkalien oder Säuren erleiden. Als solche sind allgemein angewendet: Lackmus, das Fernambuk- und Campechenholz. Lackmus scheint in den meisten Fällen den Vorzug zu verdienen. Es giebt zwei verschiedene Arten von Grundlagen der Alkalimetrie, nämlich 1. chemisch reines, wasserleeres kohlensaures Natron und 2. krystallisirte Kleesäure mit 3 At. Wasser. Die erste Grundlage wurde von Gay-Lussac angenommen, die zweite von dem Verfasser in der ersten Auflage dieses Lehrbuches. Beide Methoden geben dieselben Resultate.

Erste Methode. Nach Gay-Lussac.

Kohlensaures Natron als Grundlage der Alkalimetrie.

§. 10. Da die Alkalimetrie zuerst zur Prüfung der Stärke der Soda angewendet wurde, so war es natürlich, dass man sich des kohlensauren Natrons als Grundlage bediente. Aber auch abgesehen von diesem Umstande, besitzt das kohlensaure Natron vor dem kohlensauren Kali gewisse Vorzüge, die seine Wahl besonders rechtfertigen. Das kohlensaure Natron krystallisirt sehr leicht und lässt sich dadurch von allen fremden Stoffen vollkommen rein darstellen; das doppelt kohlensaure Natron ist sehr schwerlöslich, und es lassen sich aus demselben alle fremden Stoffe durch Wasser ausziehen. Durch ein blosses Glühen geht es in einfach kohlensaures Natron über. Das reine kohlensaure Natron zieht mit mässiger Begierde Feuchtigkeit an und lässt sich in gut verschlossenen Gefässen wasserfrei auf-

bewahren. Dagegen krystallisirt das kohlensaure Kali fast gar nicht; sein Bicarbonat ist zu löslich, um fremde Salze mit Wasser ausziehen zu können, im wasserleeren Zustande zieht es bis zum Zerfliessen Wasser mit grosser Begierde an. Die Normalflüssigkeit von kohlensaurem Natron wird durch Lösen von 1 Atom frisch erhitzten kohlensauren Natrons in der Litreflasche bei 14° R. bereitet. Nach dieser Normalflüssigkeit wird eine Säure bereitet, welche die erstere zu gleichen Volumen mit einigen Tropfen übersättigt. Ehe wir uns aber dieser Operation bedienen, müssen wir die Vorgänge und Erscheinungen bei Sättigung kohlensaurer Alkalien durch Säuren unter Mitwirkung der Lackmustinctur, und zunächst die Bereitung dieser Tinctur etwas genauer betrachten.

Man hat verschiedene Pflanzenstoffe, welche durch ihre Farbenveränderung das Vorwalten von Alkali oder Säure anzeigen, immer zur Alkalimetrie angewendet. Der wichtigste und brauchbarste darunter ist der Lackmus. Er stellt bekanntlich kleine blaue, würfelförmige Körper dar, in denen der eigentliche Farbestoff mit einer grossen Menge kohlensauren Kalkes vermischt ist. Man bereitet die Lackmustinctur am besten aus den ganzen Stücken, welche man in ein Glas bringt und mit destillirtem Wasser übergiesst. Den ersten schwachen Auszug gebraucht man lieber nicht, weil er das freie Alkali des Lackmus enthält und dadurch weniger empfindlich ist. Da es ausserdem von Wichtigkeit ist, bei gewissen Arbeiten eine von Schwefelsäure und Chlor freie Lackmustinctur zu haben, so benutzt man diesen ersten Auszug, um kleine Spuren dieser Körper, die nicht einmal immer vorhanden sind, vollkommen zu entfernen. Man giesst nun wieder destillirtes Wasser auf, lässt über Nacht stehen und giesst die klare Flüssigkeit am anderen Tage ab. So kann man durch wiederholte Auszüge die Lackmuskuchen so erschöpfen, dass der kohlensaure Kalk, nur hellblau gefärbt, zurückbleibt. Die Lackmustinctur wird auf den höchsten Grad von Empfindlichkeit gebracht, wenn man ihr tropfenweise so lange verdünnte Salpetersäure zufügt, bis sie eine violette Färbung angenommen hat. Sie ist nun gleich bereit, mit Alkali die blaue und mit Säure die zwiebelrothe Färbung zu zeigen. Einen anderen Theil, der zu den mit Röthung endenden Versuchen gebraucht wird, färbt man durch ferneren Zusatz von Salpetersäure bis zur zwiebelrothen Färbung. Diese Farbe verliert sich jedoch bald wieder, vielleicht durch Ammoniakbildung. Es muss also die rothe Färbung vor dem Versuche wieder hergestellt werden. Die Lackmustinctur stand bei den Chemikern im Rufe einer geringen Haltbarkeit. Das Geheimniss, dieselbe unbestimmt lange und ohne alle Verderbniss zu bewahren, besteht darin, sie in offenen, nur zum Theil gefüllten Flaschen zu bewahren. Den Staub kann man allenfalls durch einen Baumwollenpausch oder Papierkappe abhalten. Die Lackmustinctur in gut verschlossenen und ganz gefüllten, sogar in offenen bis in den engen Hals gefüllten Flaschen entmischt sich bald, verliert ihre blaue Farbe und wird übelriechend. Giesst man diese verdorbene Tinctur auf einen flachen Teller, so nimmt sie nach einiger

Zeit ihre blaue Farbe wieder an. Man ersieht also, dass die blaue Farbe durch Reduction verändert, aber nicht zerstört war. Giebt man dem reducirenden Stoffe durch Luftzutritt Gelegenheit, Sauerstoff von Aussen aufzunehmen, so lässt er das blaue Pigment unangefochten. Erwärmung, Filtration und Zusatz von Weingeist sind ganz überflüssig.

Die Lackmusfarbe ist ursprünglich blau und nicht violett, wie Einige annehmen. Sie wird durch schwache Säuren, wie Kohlensäure, Boraxsäure, violett und durch starke Säuren hellzwiebelroth gefärbt. Wird kohlensaures Alkali mit Lackmustinctur versetzt, so bleibt die blaue Farbe derselben unverändert. Fügt man nun verdünnte Säure unter Umschütteln langsam hinzu, so bemerkt man lange Zeit keine Veränderung der Farbe. Erst nachdem 60 bis 64 Procent des kohlensauren Alkalis gesättigt sind, giebt sich die violette Farbe zu erkennen. So lange nämlich die von der starken Säure verdrängte Kohlensäure noch einfach kohlensaures Alkali findet, um damit ein Bicarbonat zu bilden, findet keine Farbenveränderung statt. Man ersieht hieraus, dass die doppelt kohlensauren Alkalien vollkommen neutral auf Lackmuspigment reagiren, was man auch durch einen directen Versuch beweisen kann. Ist die Hälfte des Alkalis von der starken Säure gesättigt, so bemerkt man auch jetzt noch keine Farbenveränderung und wie man aus den obigen Zahlen ersieht, muss die in Freiheit gesetzte Kohlensäure eine gewisse Grösse erreicht haben, ehe sie sich durch Färbung zu erkennen giebt. Von nun an bleibt im Verlaufe der Sättigung die violette Färbung des Gemisches; bei einiger Concentration oder Erwärmung entwickelt sich Kohlensäure unter Aufbrausen, wenn die Normalsäure allmälig zugesetzt wird. An der Einfallstelle der Säure entsteht vorübergehend die zwiebelrothe Farbe, weil hier kurze Zeit die freie starke Säure vorwaltet. Durch Umschütteln verschwindet diese Farbe jedoch wieder, so lange doppelt kohlensaures Alkali vorhanden ist. Wenn man eine solche Flüssigkeit erwärmt und schüttelt, so reisst sich die Kohlensäure los und es tritt nun die rein blaue Farbe wieder auf. Man ersieht hieraus, dass, so lange sich die Flüssigkeit blau kochen lässt, noch nicht alles Alkali von der stärkeren Säure gesättigt ist. Bei fernerem tropfenweisen Zusatze von Säure werden die hellrothen Einfallstellen immer grösser, und wenn nun endlich die starke Säure in einem geringen Ueberschusse vorhanden ist, so nimmt die Flüssigkeit eine helle zwiebelrothe Farbe an, wird durch Kochen nicht mehr blau und beim ferneren Einfallen von Säure kann man die Einfallstelle nicht mehr unterscheiden. Diese letztere Erscheinung, dass man die Einfallstelle der Säure nicht mehr unterscheiden kann, ist das eigentliche Kennzeichen, wonach man das Ende der Operation beurtheilt.

Es kommt nun darauf an, die Bedingungen zu ermitteln, unter denen man dies am leichtesten und sichersten unterscheiden kann.

1. Da die Lackmustinctur um so dunkler gefärbt ist, je blauer sie ist, also je weniger Kohlensäure vorhanden ist, so ist es zweckmässig, die

Flüssigkeit zu erwärmen, wenn sie kein flüchtiges Alkali enthält. Es wird durch anhaltendes Kochen und Umschütteln alle Kohlensäure vertrieben, und der Uebergang aus Blau oder schwachem Violett in die helle zwiebelrothe Farbe ist am sichtbarsten.

2. Man legt unter das Becherglas, welches einen ganz reinen Boden haben muss, ein weisses Papier oder einen Porzellanteller, wozu auch der Porzellanfuss der Etagere dient, und hält das Glas einige Zolle darüber. Setzt man das Glas unmittelbar auf die weisse Unterlage, so erscheint diese dunkler, weil sie von der Flüssigkeit beschattet wird. Oder man macht den Versuch in einer Porzellanschale, worin sich die Erscheinung sehr deutlich wahrnehmen lässt.

3. Da die Normalsäure im ungefärbten Zustande sich schon von der rothen Flüssigkeit etwas unterscheidet, so färbt man erstere beim Bereiten sogleich mit Lackmustinctur. Dasselbe thut man auch bei der normal kohlensauren Natronlösung. Diese beiden Flüssigkeiten unterscheiden sich dann schon bei dem blossen Anblick durch die blaue und rothe Farbe, und es hat dies den Nebenvortheil, dass man beim Eingiessen in die Bürette sich nicht leicht irrt, indem es zu augenfällig ist, wenn man eine rothe Flüssigkeit in die blaue und umgekehrt giessen würde, was sonst leicht geschehen könnte. Durch diese unbedeutende Verbesserung wird das Unterscheiden der Einfallstelle ungemein erleichtert und die alkalimetrische Operation erhält die grösste auf diesem Wege überhaupt erreichbare Schärfe.

Da die Gay-Lussac'sche Probe mit einem kleinen Ueberschusse der Mineralsäure endigt, so müsste man demselben entweder Rechnung tragen oder ihn auf eine andere Weise beseitigen. Das letztere geschieht ganz leicht, wenn man die Lackmustinctur im Ganzen vorsichtig so lange mit Salpetersäure versetzt, bis sie verdünnt diejenige zwiebelrothe Färbung zeigt, die eine verdünnte Lackmustinctur mit einer sehr kleinen Menge freier Säure zeigt. Zu diesem Zwecke tröpfelt man zu der blauen Lackmustinctur aus einer Bürette verdünnte Salpetersäure und giesst von Zeit zu Zeit etwas davon in eine Porzellanschale, um bei dem Abfliessen die Farbe einer dünnen Schicht erkennen zu können. Dieser gerötheten Lackmustinctur bedient man sich immer, wenn der Versuch mit Röthung der Lackmustinctur endigt, und der violetten Tinctur, wenn der Versuch mit Bläuung endigt.

Bereitung der normalen kohlensauren Natronlösung.

§. 11. Diese Lösung soll 53 Grm. chemisch reines wasserleeres kohlensaures Natron in einem Litre enthalten. Diese Bedingung ist nicht ganz leicht zu erfüllen. Zunächst muss man sich ein chemisch reines krystallisirtes kohlensaures Natron verschaffen. Man kann sich ein solches durch öfteres

Umkrystallisiren des reinsten im Handel vorkommenden kohlensauren Natrons bereiten. Dies lässt man erst an der Luft verwittern, wodurch es zu einem feinen Mehl zerfällt. Man bringt dieses dann in einen Trockenraum und lässt es so weit austrocknen, als es hier geschehen kann. Das so getrocknete Pulver wird in einer Porzellan- oder Platinschale bei starkem Feuer erhitzt und mit einem Spatel so lange umgerührt, bis eine darauf gelegte kalte und trockene Glasplatte keinen Hauch von Feuchtigkeit mehr annimmt. Die ganze Schale lasse man mit einem Teller bedeckt, wo möglich neben Chlorcalcium in einem geschlossenen Raume erkalten. Unterdessen hat man auf der Wage eine leere Porzellanschale und 53 Grm. auf der rechten Seite mit Tara auf der linken ins Gleichgewicht gebracht. Man nimmt nun die 53 Grm. weg und ersetzt das Gewicht rasch mit dem trocknen kohlensauren Natron.

Es muss nun dieses Salz ohne Verlust in die Litreflasche gebracht werden, was bei dem unvermeidlichen Stauben nicht ganz leicht ist. Man wird deshalb besser thun, dasselbe in einem geräumigen Becherglase erst zu lösen und dann in die Litreflasche mit Nachspülen einzugiessen. Man setzt etwa 150 bis 200 CC. Lackmustinctur hinzu und füllt bei 14° R. bis an die Marke. Die Flüssigkeit wird durch Schütteln innig gemischt.

Bei dieser Arbeit liegt eine kleine Unsicherheit darin, dass das kohlensaure Natron, in einer Porzellanschale erhitzt, wohl noch kleine Mengen Feuchtigkeit enthalten, und dann, dass es beim Wägen in der offenen Schale noch eine kleine Menge anziehen kann. In jedem Falle ist die Arbeit mühsam und giebt leicht zu Unrichtigkeit Veranlassung.

Um diese zu beseitigen, hat man sich des krystallisirten kohlensauren Natrons mit 10 Atomen Wasser bedient. Dieses Salz muss chemisch rein sein, mit Salpetersäure übersättigt, weder mit Baryt- noch Silbersalzen eine Reaction geben, es darf nicht verwittert sein und auch keine Mutterlauge enthalten. Bei der Leichtigkeit, womit dieses Salz krystallisirt, kann man diese beiden Bedingungen eher leisten. Man wäge 143 Grm. in Krystallen ab, indem man die Abgleichung mit den Stücken eines eben zerdrückten Krystalles bewirkt. Man löst das Salz in einem Becherglase, spült in die Litreflasche, setzt die Lackmustinctur hinzu und füllt bis zur Marke an. Meistens zeigt sich diese Lösung etwas schwächer, als die mit trockenem kohlensauren Natron bereitete, wahrscheinlich wegen eingeschlossener Mutterlauge.

Alle Unsicherheiten der Grundlage des Systems folgen in jeden einzelnen Versuch nach. Es war dies einer der Gründe, weshalb in der ersten Auflage dieses Werkes die krystallisirte Kleesäure als Ausgangspunkt der Alkalimetrie gewählt wurde. Es ist keine alkalische Verbindung bekannt, welche mit derselben Schärfe wie die Kleesäure abgewogen werden kann.

Das doppelt kohlensaure Natron kommt im Handel häufig chemisch rein vor. Man kann sich auch dieses Salzes bedienen, um durch Glühen

ein reines einfach kohlensaures Natron herzustellen. 84 Grm. doppelt kohlensaures Natron geben durch Glühen 53 Grm. einfach kohlensaures Natron. Wenn man also in einen gewogenen Platin- oder Silbertiegel $84\frac{1}{2}$ Grm. doppelt kohlensaures Natron einwägt und dasselbe durchglüht, dann neben Chlorcalcium erkalten lässt, so hat man nach dem Erkalten mit Hülfe der vorgerichteten Wage nur eine kleine Menge des Salzes herauszunehmen, um die richtige Menge von 53 Grm. übrig zu behalten.

Bereitung der Normalsäure.

§. 12. Gay-Lussac wandte zur Sodaanalyse die Schwefelsäure an. Dieselbe ist auch zu dieser und vielen anderen Arbeiten vollkommen zweckdienlich. In chemischen Laboratorien ist die Salpetersäure vorzuziehen, da man mit ihr nicht nur die Alkalien, sondern auch die Erden messen kann. Die Richtigstellung sowohl der Schwefelsäure als der Salpeter- und Salzsäure geschieht nach demselben Verfahren.

Auf 1 Litre würden 49 Grm. Schwefelsäurehydrat kommen und bei dem specif. Gewichte von 1,83 würden 49 Grm. ein Volum von $\frac{49}{1,83}$ oder 26,8 CC. einnehmen. Da jedoch die Schwefelsäure niemals die monohydratische Stärke besitzt, so muss man eine etwas grössere Menge nehmen. Es wird vorausgesetzt, dass man richtige normale kohlensaure Natronlösung besitzt, und dass man die Schwefelsäure derselben gleichwerthig machen wolle, das heisst, ihr diejenige Stärke geben, dass der letzte Tropfen eines gleichen Volums die Farbe der Lackmustinctur aus Violett in Zwiebelroth umwandle.

Man sauge in eine Pipette Schwefelsäure bis an die 0-Marke und lasse etwa 29 oder 30 CC. in einen Mischcylinder fliessen, der schon eine gewisse Menge Wasser enthält. Man färbe die Säure mit 50 bis 100 CC. Lackmustinctur und fülle bis zur 1000-CC.-Marke an. Man schüttele um und lasse auf nahe 14° R. erkalten. Jetzt macht man die erste Probe. Man pipettirt 10 CC. gebläuete normale kohlensaure Natronlösung in ein weites Becherglas; dann sauge man in eine etwa 12 CC. haltende, in 10tel CC. getheilte Pipette die eben bereitete Schwefelsäure bis an die 0-Marke. Indem man nun die Natronlösung in der linken Hand schwenkt, lässt man mit der rechten die geröthete Schwefelsäure einfallen und zwar rasch bis zum Violetten, dann tropfenweise bis zum Umschlag der Farbe. Hat man mehr als 10 CC. gebraucht, so ist die Säure zu schwach und man muss noch etwas Schwefelsäurehydrat zusetzen; hat man weniger als 10 CC. gebraucht, so ist die Säure zu stark und man muss Wasser zusetzen. Beide Fälle berechnet man nach dem Resultate der ersten Probe, führt die Correction durch die entsprechenden Zusätze aus und wiederholt die Probe, bis auf 10 CC. Normalnatronlösung genau 10 CC. Schwefelsäure gebraucht werden.

Am deutlichsten erhellt diese Operation aus einem bestimmten Falle.

Es wurden 27,5 CC. englische Schwefelsäure in einen Mischcylinder gebracht, der schon etwa 500 CC. Wasser enthielt, mit Lackmus gefärbt, bis 1000 CC. angefüllt und erkalten gelassen. Die erste Probe ergab:

10 CC. Natronlösung waren gleich 10,7 CC. Schwefelsäure.

Da die verbrauchten CC. in einem umgekehrten Verhältnisse zu der Stärke der Flüssigkeit stehen, so kann man berechnen, wie viel Schwefelsäure man hätte nehmen müssen, damit gerade 10 CC. verbraucht worden wären. Es ist demnach $10 : 10{,}7 = 27{,}5 : x$.

In dieser Proportion stehen die den 27,5 CC. Schwefelsäure entsprechenden 10,7 CC. an den ungleichen Stellen, was das umgekehrte Verhältniss bedingt. Danach ist $x = \frac{10{,}7 \times 27{,}5}{10} = 29{,}425$ CC. Wir hätten also 29,4 CC. Schwefelsäure nehmen sollen statt der 27,5 CC., welche genommen wurden. Es fehlen also noch 1,9 CC. Schwefelsäure, abgesehen von den in dem Mischcylinder jetzt fehlenden 10 CC. Es wurden nun 1,9 CC. Schwefelsäure zugefügt, umgeschüttelt und eine neue Probe gemacht.

10 CC. normale Natronlösung waren jetzt = 9,9 CC. Schwefelsäure, also etwas zu stark. Zu 9,9 CC. der Säure musste 0,1 CC. Wasser kommen, um 10 CC. auszumachen, also zu den im Mischcylinder noch vorhandenen 980 CC. mussten 9,9 CC. Wasser gesetzt werden. Dies geschah und nun zeigten sich 10 CC. Natronlösung = 10 CC. Schwefelsäure.

In ganz gleicher Art wird Salpetersäure, Salzsäure und jede andere Säure zuerst gestellt. Allein da hier nur kleine Volumen von 10 CC. angewendet wurden, so kann man diese Säure noch nicht für richtig genug halten, weil man beim Verbrauch grösserer Mengen Säure den Fehler multipliciren würde. Es verlangt deshalb diese Säure, sowie auch die Natronlösung, noch eine fernere Prüfung, zu deren Ausführung wir erst die alkalimetrische Operation genauer betrachten müssen.

Die alkalimetrische Operation nach der ersten Methode.

§. 13. Man bringt das zu prüfende Alkali, nachdem es gewogen, in Lösung, wobei nur im Falle eines unlöslichen Rückstandes eine Filtration und Auswaschung vorzunehmen ist. Die Flüssigkeit färbt man mit Lackmustinctur möglichst gleich stark blau und lässt nun aus der Bürette die Normalsäure zufliessen, bis nach dem Eintritte der violetten Farbe das lebhafte Aufbrausen etwas nachgelassen hat. Nun erwärmt man bis nahe zum Kochen, schüttelt um, lässt die Blasen etwas platzen und führt dann die Operation mit Aufmerksamkeit zu Ende.

Gay-Lussac färbte zwar seine Flüssigkeiten mit Lackmustinctur, allein er beendete die Operation selbst mit Lackmuspapier. Die freie Kohlensäure der Flüssigkeit wirkt röthend auf das Lackmuspapier; lässt man aber den Strich trocknen, so wird er wieder blau, wenn Kohlensäure die Ursache der Röthung war, dagegen bleibt der Strich geröthet, wenn die Säure der Maassflüssigkeit vorwaltet. Mit Anwendung dieses Kennzeichens wird die alkalimetrische Operation zeitraubend, indem sie dadurch eine Tüpfeloperation wird, und man auch das Abtrocknen der Striche abwarten muss. Ausserdem ist die Wirkung der sehr dünn aufgestrichenen Flüssigkeit ungleich auf ein stark blaues oder schwach geröthetes Lackmuspapier, weil eine so kleine Menge der Probeflüssigkeit damit in Berührung kommt. In einem besonderen Falle blieb ein rein blaues Lackmuspapier nach dem Trocknen blau, dagegen ein violettes Lackmuspapier wurde deutlich geröthet. Der Punkt der Neutralität nach dem Erkennen der Einfallstelle war schon um mehrere Tropfen Normalsäure überschritten. Es ist in jedem Falle wünschenswerth, eine Tüpfeloperation in eine glatte Zusatzmethode zu verwandeln. Durch den Zusatz der Lackmustinctur zur Säure und dem Alkali ist diese Schärfe erreicht. Gay-Lussac operirte mit ungefärbter Schwefelsäure; er sah also den einfallenden farblosen Tropfen an der Einfallstelle als schwächer gefärbt. Um diese Unsicherheit zu vermeiden, wandte er das Trocknen des Lackmuspapieres an.

Es ist jedoch auch hier gut, das Urtheil durch den Augenschein zu unterstützen. Um dies bei allen Versuchen durch denselben Körper zu thun, bereite man drei kleine Flaschen, welche in 100 CC. Wasser 2 CC. Lackmustinctur enthalten. Das eine Glas bleibt unverändert blau, das zweite wird durch hineingeleitete Kohlensäure violett und das dritte durch einen Tropfen Normalsäure zwiebelroth gefärbt. Stellt man diese Gläser vor sich auf, so hat man im Verlauf der Operation immer einen Gegenstand des Vergleiches vor sich, nach welchem man beurtheilen kann, in welchem Zeitpunkte der Arbeit man sich befindet. Zuletzt geht die Farbe bei kleinen Mengen durch einen Tropfen Normalsäure, bei grösseren durch zwei oder drei Tropfen aus der violetten Kohlensäure-Färbung in die zwiebelrothe über. Sobald die Probe dem dritten Glase ähnlich wird, beobachtet man die Einfallstelle genau und beendigt danach die Operation.

Richtigstellung der Normalflüssigkeiten und Urprüfung derselben.

§. 14. Wir haben oben gesehen, wie man mit der 10 CC.-Vollpipette und einer gleich grossen, in 10tel CC. getheilten Pipette der Normalsäure eine annähernde Richtigkeit geben kann. Diese Flüssigkeit ist aber wahr-

scheinlich noch mit einem Fehler behaftet, der erst gefunden wird, wenn man grössere Mengen derselben gebraucht. Man könnte diese Flüssigkeit mit der normalen kohlensauren Natronflüssigkeit durch die alkalimetrische Operation vergleichen, wenn man beide aus grösseren in 5tel CC. getheilten Büretten auslaufen liesse und die zusammengehörigen Zahlen notirte. Dies setzt die Richtigkeit der Natronflüssigkeit voraus. Wenn aber diese auch schon längere Zeit bereitet ist und ihre Richtigkeit selbst bezweifelt wird, so muss man zur Wage zurückkehren. Man kann diese Operation die Urprüfung nennen, weil man damit auf die ursprüngliche Substanz zurückgeht. Sie sollte bei genauen Analysen jedesmal vorgenommen werden, wenn die titrirten Flüssigkeiten längere Zeit bereitet waren. Die Urprüfung gestattet, jede fehlerhafte Flüssigkeit ohne irgend einen Zusatz durch eine einfache Berechnung in eine richtig normale zu verwandeln; sie corrigirt den absoluten Fehler der Bürette und den Fehler der Temperatur für den Tag.

Die Urprüfung wird zuerst mit der Säure vorgenommen, und dann mit der richtig gestellten Säure auf das kohlensaure Natron übertragen. Man bedarf dazu absolut chemisch reiner Substanzen. Diese können in jeder beliebigen, aber genau durch die Wage bestimmten Menge angewendet werden.

Am besten lassen wir hier einen bestimmten Fall vortreten.

Es ist eine mit Normalsalpetersäure bezeichnete Säure vorhanden, deren Gehalt mit der grössten Schärfe festgestellt werden soll.

Chemisch reines doppelt kohlensaures Natron wurde in einen Platintiegel gebracht und geglüht. Es bedarf hier eigentlich nur der Wägung nach dem Glühen, allein der Belehrung wegen wurde es auch vor dem Glühen gewogen und 4,1015 Grm. schwer gefunden. Nach dem Glühen wog es 2,590 Grm. Da 84 doppelt kohlensaures Natron 53 wasserleeres einfach kohlensaures Natron enthalten, so würden 4,1015 Grm. doppelt kohlensaures Natron 2,588 Grm. einfach kohlensaures geben müssen, während der Versuch 2,59 Grm. ergeben hat. Das doppelt kohlensaure Natron hat also genau die Zusammensetzung, welche die Atomzahl 84 ergab. Die 2,59 Grm. einfach kohlensaures Natron alkalimetrisch gesättigt, erforderten 49,1 CC. der zu prüfenden Säure. Im System müssten 2,59 Grm. kohlensaures Natron, nach der Proportion

$$53 : 1000 = 2{,}59 : x, \text{ woraus}$$
$$x = 48{,}87$$

48,87 CC. Normalsäure sättigen; in Wirklichkeit wurden aber 49,1 CC. gebraucht. Wir suchen also, mit welcher Zahl man die gebrauchten 49,1 CC. multipliciren müsse, damit die richtige Zahl 48,87 herauskomme, oder

$$x \cdot 49{,}1 = 48{,}87$$
$$x = \frac{48{,}87}{49{,}1} = 0{,}9953.$$

In gleicher Art wurden zur Controle und Beurtheilung der Schärfe der Bestimmung 4,6725 Grm. doppelt kohlensaures Natron geglüht und

2,947 Grm. Rest erhalten. Die Berechnung nach der Formel ergiebt 2,948 Grm. Dazu wurden alkalimetrisch verbraucht 55,9 CC. derselben Säure. Nach der Proportion

$$53 : 1000 = 2,947 : x$$

würden 55,6 CC. haben verbraucht werden müssen. Der corrigirende Factor ist also

$$\frac{55,6}{55,9} = 0,9946.$$

Das Mittel beider Factoren ist 0,9949, oder abgerundet:

0,995.

Man hat also die verbrauchten CC. dieser Säure mit 0,995 zu multipliciren, um sie in normale zu verwandeln und ihre Angaben nach den systematischen Tafeln berechnen zu können. Die obige Säure war demnach um $^1/_2$ Procent zu schwach und man würde alle alkalimetrischen Bestimmungen um $^1/_2$ Procent zu hoch gefunden haben. Da es sehr schwer ist, einen so kleinen Fehler in Wirklichkeit zu verbessern, so bleibt es gerathener, den Fehler genau zu bestimmen und ihm Rechnung zu tragen, gerade wie man bei einer astronomischen Uhr nicht die Zeiger stellt, sondern nur den Fehler durch Berechnung beseitigt.

Man wird sich leicht überzeugen können, dass unter den Umständen, wo die Urprüfung gemacht worden ist, der Fehler der Temperatur ebenfalls beseitigt ist, wenn man bei gleich gebliebener Temperatur wirkliche Bestimmungen vornimmt. Endlich ist auch noch der absolute Fehler der Bürette corrigirt. Unter absolutem Fehler der Bürette versteht man die Abweichung der Zahlen der Bürette gegen die Litreflasche. Es ist sehr leicht, die Theile der Bürette unter sich richtig und proportional zu machen, dagegen ist es sehr schwierig, den absoluten Inhalt der Bürette zu dem Litre richtig darzustellen. Dass der Inhalt einer Bürette, wo sie z. B. 50 CC. zeigt, gerade zwanzigmal in die Litreflasche gehe, ist schwieriger zu erreichen, als dass die Abtheilungen von 0 bis 10, von 10 bis 20, u. s. w. einander ganz gleich seien. So wie man mit Gewichten, welche unter sich richtig sind, aber zum Kilogramm in keinem richtigen Verhältnisse stehen, genaue Analysen machen kann, ebenso kann man mit einer Bürette, deren Theile unter sich richtig, zum Litre aber in keinem richtigen Verhältnisse stehen, richtige Analysen machen. Man muss dazu die Urprüfung der Säure mit derselben Bürette vornehmen, womit man die Analysen machen will. Dies heisst den absoluten Fehler der Bürette corrigiren.

Mit der richtig gestellten Säure wird nun die kohlensaure Natronlösung festgestellt. Man füllt diese Lösung in eine Bürette und lässt 50 CC. in ein Becherglas einlaufen, oder man fasst 50 CC. in einer Vollpipette ab und bestimmt alkalimetrisch mit der bereits festgestellten Säure.

Es war eine grössere Menge ursprünglich als normalkohlensaures Natron bereitete Flüssigkeit vereinigt worden, und sollte nun der alkali-

metrische Werth genau ermittelt werden. 50 CC. dieser Flüssigkeit waren in zwei Versuchen = 48,5 CC. Salpetersäure gefunden worden. Da die Salpetersäure erst mit 0,995 musste multiplicirt werden, so stellen die 48,5 CC. nur 48,26 CC. Normalsalpetersäure vor.

Nach der Gleichung $x \cdot 50 = 48{,}26$ ist der Factor für die vorliegende Natronlösung

$$= \frac{48{,}26}{50} = 0{,}965.$$

Diese Zahl giebt nun auch zugleich die Stärke der Flüssigkeit, die normale = 1 gesetzt, an. Wollte man die Flüssigkeit wirklich richtig stellen, so kann man dies nun leicht durch eine Berechnung. Es verhält sich die normale Stärke zur gefundenen, wie das in der normalen enthaltene kohlensaure Natron zu dem in der untersuchten enthaltenen, also:

$$1 : 0{,}965 = 53 : 51{,}145.$$

Es fehlen also noch (53 weniger 51,145 oder) 1,855 Grm. wasserleeres kohlensaures Natron auf das Litre. Setzt man diese nachträglich zu, so findet sich, dass die Flüssigkeit normal oder doch sehr nahe daran ist. Im vorliegenden Falle geschah dies, und es zeigten sich 50 CC. Natronlösung = 50,2 CC. Salpetersäure, corrigirt man diese mit ihrem Factor 0,995, so erhält man 49,949 CC. normal, und diese durch 50 dividirt geben 0,99898 oder abgekürzt 0,999 als die wirkliche Stärke der in Rede stehenden kohlensauren Natronlösung, also richtig bis auf $^1/_{10}$ Procent.

Den gefundenen Factor bemerkt man auf einem Schildchen an der Flasche selbst.

Es ist einleuchtend, dass man nach diesem Verfahren mit jeder beliebigen Flüssigkeit arbeiten könne, indem alle durch die Urprüfung auf normale zurückgeführt werden. Sicherlich kann man den Fehler leichter bestimmen und demselben Rechnung tragen, als ihn in Wirklichkeit wegschaffen. Dabei würde man zu beachten haben, dass man sich von den normalen Flüssigkeiten nicht zu weit entferne, weil alsdann die Färbungen ungleich auftreten können. In technischen Anstalten würde jedoch jede Art von Berechnung unangenehm sein, und der vorstehende Chemiker würde sich hier die Mühe geben müssen, die Flüssigkeiten möglichst normal zu stellen, damit die Resultate ohne Weiteres an der Bürette abgelesen werden können. Die kleine Mühe der Multiplication mit einer dreistelligen Zahl wird durch Anwendung der Rechentafeln sehr erleichtert; und hier mache ich die Chemiker auf den Gebrauch der Crelle'schen Rechentafeln aufmerksam, die ich in chemischen Laboratorien noch gar nicht gefunden habe, während man sich vielfach der Logarithmen bedient. Die Crelle'schen Rechentafeln, zuerst in Berlin 1820 erschienen, und vor einigen Jahren von Bremiker neu herausgegeben, enthalten alle Producte aus allen ganzen Zahlen bis 1000, und sind also ein grosses Einmaleins. Sie haben vor den Logarithmen den Vortheil, dass sie absolut richtige Zahlen geben, während man bei Logarithmen in den letzten Stellen ver-

schiedene Zahlen erhält, je nachdem man 5-, 6- oder 7stellige angewendet hat.

Jede Multiplication und Division mit dreistelligen Zahlen ist bei Anwendung der Crelle'schen Tafeln ein blosses Ablesen, oder eine kleine Addition. Schlägt man z. B. im obigen Falle die Seite 995 auf, so findet man alle Producte, die man gebraucht, da die Ablesungen an der Bürette höchstens drei Stellen haben. Bei einer Division mit einer dreistelligen Zahl liest man die drei ersten Zahlen des Quotienten ohne Weiteres in der Tafel ab.

Da die Stellung der Normalsäure aus Schwefelsäure einige Schwiekeit hat, während man früher ganz einfach die englische Schwefelsäure als das Monohydrat nahm, was sie aber nach den Versuchen von Marignac niemals ist, so mögte es wünschenswerth erscheinen, eine solche Säure durch eine einfache Lösung herstellen zu können. Dies kann geschehen, wenn man 65 Grm. krystallisirte Kleesäure zu 1 Litre auflöst. Diese Säure ist um 2 Grm. Säure stärker als die eigentlich normale, welche nur 63 Grm. Kleesäure enthält. Es darf deshalb diese Säure auch nicht anders als mit derselben Enderscheinung, mit dem Verschwinden der Einfallstelle, angewendet werden.

Zweite Methode vom Verfasser.

Kleesäure als Grundlage der Alkalimetrie.

§. 15. Die krystallisirte Kleesäure ($C_2O_3 + 3$ aq. $= 63$) stellt luftbeständige, farblose Krystalle von bedeutend saurem Geschmack und starker Wirkung auf Pflanzenfarben dar. Sie kommt in ziemlicher Reinheit im Handel vor und lässt sich durch Umkrystallisiren sehr leicht in noch grösserer Reinheit darstellen.

Wenn man die rohe Kleesäure des Handels in Wasser auflöst, so bleibt ein weisses Pulver ungelöst zurück, welches kleesaurer Kalk ist. Er wird, im verschlossenen Platintiegel geglüht, grau, braust dann mit Säuren und giebt die Reactionen von Kalk. Er rührt offenbar von Anwendung des Brunnenwassers zum Umkrystallisiren her.

Eine andere Verunreinigung besteht in einem kleinen Rückhalte von saurem kleesauren Kali. Wenn man die umkrystallisirte Säure in einem Platintiegel sublimirt und zuletzt zerstört, so bleibt eine kleine Menge eines weissen Körpers übrig, der sich als kohlensaures Kali herausgestellt hat. Er ist in Wasser löslich, reagirt dann stark alkalisch und giebt mit Chlorplatin den bekannten krystallinischen Niederschlag. Bei einem Versuche hinterliess eine zweimal krystallisirte Säure von 50 Grm. Säure 0,118 Grm. kohlensaures Kali, welche als saures kleesaures Kali vorhanden waren. Man hätte nun hieraus schon eine corrigirte Zahl für diese

Kleesäure berechnen können, allein es war vorzuziehen, dieselbe lieber ganz rein darzustellen.

Bei dem Lösen der Kleesäure bemerkt man, dass gegen Ende ein sehr schwerlöslicher Salzrest bleibt, welcher nur mittelst Anwendung von Wärme in Lösung übergeht. Wenn man diesen Salzrest ganz zurücklässt, statt ihn durch Wärme zu lösen, so erhält man aus der Lösung fast ganz reine Krystalle.

Man führt die Reinigung der Säure in der Art aus, dass man die rohe Säure mit lauwarmen destillirtem Wasser in einem Kolben übergiesst und durch Umschwenken löst, so dass noch ein grosser Theil der Säure ungelöst bleibt.

Man filtrirt und stellt zur Krystallisation hin. Die Krystalle lasse man auf einem Trichter abtröpfeln oder bringe sie auf die Centrifugalmaschine; dann lasse man auf Filtrirpapier abtrocknen, bis nicht mehr das geringste Haften einzelner Theilchen an frischem Papiere stattfindet. Die so gereinigte Säure dient zur Grundlage der Alkalimetrie. Sie empfiehlt sich zu diesem Zwecke durch folgende Eigenschaften:

1) Sie ist stark sauer und steht der Schwefelsäure in ihrer Wirkung auf Pflanzenpigmente kaum nach.

2) Sie ist im trockenen Zustande unveränderlich. Sie zerfliesst nicht und verwittert nicht. Man kann sie deshalb mit der grössten Ruhe und Sicherheit auf der Wage in beliebiger Menge auswägen. Hierin hat sie einen wesentlichen Vorzug vor der Schwefelsäure, welche als eine Flüssigkeit an sich nicht leicht in beliebiger Menge abgewogen werden kann, dann auch während des Abwägens rasch Wasser anzieht.

Die Reinheit der Schwefelsäure als wirkliches erstes Hydrat ist schwer festzustellen; wenn sie auch gleich nach der Bereitung dieser Bedingung entsprochen hätte, so wird sie doch durch öfteres Oeffnen der Flasche und schlechten Verschluss allmälig wasserhaltiger und man kann den ganzen Inhalt einer Flasche nicht mit absoluter Sicherheit ausgebrauchen. Nach den Versuchen von Marignac ist aber selbst die durch Abdestillation concentrirte Schwefelsäure nicht das erste Hydrat, sondern hält constant $^1/_{12}$ Atom Wasser mehr. Die Kleesäure ändert sich aber weder in der Flasche, noch an freier Luft.

3) Die Kleesäure zersetzt sich nicht in Lösung, sie schimmelt nicht wie Weinsäure und Citronensäure, mit denen sie die Eigenschaft des festen Zustandes gemein hat.

4) Sie ist nicht flüchtig in heissen und kochenden Flüssigkeiten.

5) Einzelne verschüttete Tropfen trocknen ein, ohne eine Zerstörung von Kleidungsstücken nach sich zu ziehen. Schwefelsäuretropfen erscheinen auch anfänglich nur als Feuchtigkeit, durch Eintrocknen concentriren sie sich und zerstören das damit befeuchtete Gewebe. Beim Arbeiten im Sitzen ist dies nicht zu übersehen.

Die Anwendung der Kleesäure als alkalimetrisches Mittel ist im November 1854 von Astley Price in der Chemical-Gazette veröffentlicht

worden. Ich bemerke, dass ich die Methode schon im September 1852 bei der Versammlung deutscher Naturforscher in Wiesbaden vorgetragen habe.

Darstellung der Normalkleesäure.

§. 16. Man wäge auf einer guten Wage 63 Grm. = 1 Atom in Grammen ausgedrückt, krystallisirte Kleesäure ab, bringe sie auf Glanzpapier gelegt in eine Litreflasche, fülle diese zwei Drittel mit destillirtem Wasser und bewirke die Lösung durch Umschwenken; dann fülle man die Flasche mit Wasser bis an die Marke, indem man dieselbe gerade schwebend an dem Rande des Halses vor die Augen bringt. Die Temperatur von 14° R. beachte man ebenfalls. Wenn man mit Lackmus arbeitet, so kann man auch diese Säure mit 150 bis 200 CC. Lackmustinctur roth färben. Man verschliesse die Litreflasche und schüttele tüchtig durch. Wenn die Säure nicht gefärbt ist, so bezeichne man sie durch ein rothes Schildchen, um Missgriffe im Ein- und Ausgiessen zu vermeiden.

Darstellung der alkalischen Normalflüssigkeit.

§. 17. Die alkalische Normalflüssigkeit ist ein reines kohlensäurefreies Alkali von derselben Stärke wie die Normalkleesäure. Man kann dazu Kali, Natron oder Ammoniak nehmen. Das ätzende Natron zeigte sich sehr zerstörend auf die Büretten wirkend, weshalb es durch Aetzkali ersetzt wurde, was weit weniger das Glas angriff. Die Ursache dieses Unterschiedes ist noch nicht aufgefunden. Das Ammoniak hat einigermaassen seine Flüchtigkeit gegen sich, wodurch es sich leicht bei öfterem Ausgiessen aus derselben Flasche im Gehalte etwas vermindert, dagegen hat es den grossen Vorzug, dass man es leicht ohne Gehalt an Kohlensäure und sonst chemisch rein haben kann, und dass es auch die Kohlensäure minder begierig, als die beiden fixen Alkalien anzieht.

Das reine Aetzkali stellt man in der bekannten Weise dar, dass man gereinigtes kohlensaures Kali in seinem zehnfachen Gewichte Wasser löst, in einem gusseisernen Grapen zum Kochen bringt und nun eine aus der Hälfte des kohlensauren Kalis an Gewicht gebrannten Aetzkalkes bereitete dünne Kalkmilch allmälig zusetzt, bis ein Filtrationsversuch keine Kohlensäure mehr bei Zusatz überschüssiger Säure anzeigt. Die Flüssigkeit lässt man absetzen und zieht sie nach dem Erkalten mit einem Glasheber in gläserne Flaschen über. Durch Verdünnen mit Wasser und Absetzenlassen erhält man eine zweite schwächere Lösung. Diese Flüssigkeiten können vollkommen kohlensäurefrei sein. Sie dienen vereinigt und umgeschüttelt zur Darstellung der normalen Aetzkaliflüssigkeit. Nachdem

man sie auf 14° R. gebracht hat, ziehe man mit einer Pipette 10 CC. Normalkleesäure in ein Becherglas über und lasse aus einer getheilten Pipette das Aetzkali hinzulaufen, bis die Farbe in Blau übergeht. Es ist hierbei wesentlich, dass dieser Uebergang plötzlich stattfindet, und nicht erst durch Violett. Wenn dieses eintritt, so ist Kohlensäure vorhanden und der Versuch ist undeutlich. In diesem Falle muss auch das Eintreten der violetten Farbe als das Ende der Operation angesehen werden. Wenn der Uebergang durch Violett nur 1 bis 2 Tropfen Normalkaliflüssigkeit erfordert, um in Blau überzugehen, so kann man die Flüssigkeit als gut ansehen. Gesetzt nun, man habe eine Aetzkaliflüssigkeit, die etwas zu stark sei, und man brauche beispielsweise zu 10 CC. Normalkleesäure 7,5 CC. Kalilösung; so müssen 7,5 CC. davon zu 10 CC. verdünnt werden, oder 75 CC. zu 100 CC., oder 750 CC. zu 1000 CC. Zu diesem Zwecke bediene man sich des Mischcylinders, der auf seiner ganzen Länge von 10 zu 10 CC. graduirt ist. In dem eben beschriebenen Falle würde man von dem Aetzkali bis an 750 CC. den Mischcylinder füllen und dann mit Kohlensäure freiem destillirten Wasser bis zu 1000 CC. verdünnen. Nachdem man gut umgeschüttelt hat, macht man mit dem Gemenge eine Probe. Man hebt 10 CC. Normalkleesäure mit der Pipette aus der Flasche und lässt 10 CC. Aetzkaliflüssigkeit zufliessen. Es muss dabei der letzte Tropfen die blaue Farbe der bis dahin rothen Mischung hervorbringen. Sollte dies nicht der Fall sein, so ist die Flüssigkeit schon früher blau geworden, in welchem Falle die Aetzkaliflüssigkeit noch zu stark ist. Man setzt alsdann etwas Wasser zu, schüttelt um und wiederholt die Probe. Wenn sie damit stimmt, so macht man den Versuch mit zwei ganz genauen und gleichen 50 CC. Pipetten, oder noch besser aus der Bürette selbst, die man zu den Versuchen gebraucht. Es ergiebt sich dann vielleicht noch ein Fehler, welcher bei der kleineren Pipette unbemerkbar war und den man durch kleine Zusätze von Wasser oder starkem Aetzkali und nachheriger Prüfung corrigirt. Zuletzt kommt man mit Tasten schneller zum Ziele als mit Berechnung.

Der zweite Fall ist der, dass man von der Bereitung zwei verschiedene Aetzkaliflüssigkeiten habe, von denen die eine stärker, die andere schwächer als normal ist. Man verfährt alsdann, wie im folgenden ganz concreten Falle beschrieben ist. Von der schwachen Flüssigkeit waren 15,1 CC. nothwendig, um 10 CC. Probesäure zu sättigen, von der starken nur 2,3 CC. Die Stärke der Flüssigkeiten ist offenbar umgekehrt, wie die Anzahl Cubikcentimeter, welche man bedarf, um einen gleichen Effect hervorzubringen, und die beiden Flüssigkeiten, von denen man 15,1 und 2,3 CC. gebrauchte, verhalten sich in ihrer Stärke wie $\frac{1}{15,1}$ und $\frac{1}{2,3}$, während die Stärke der normalen Flüssigkeit $\frac{1}{10}$ sein soll. Nehmen wir nun von der ersten Flüssigkeit x CC. und von der zweiten y CC., so ist

I. $$\frac{x}{15,1} + \frac{y}{2,3} = \frac{x+y}{10}$$

und die zweite Gleichung ist selbstredend

II. $$x + y = 1000.$$

Aus I. findet sich

$$x = \frac{116,27\ y}{11,73};$$

aus II. ist $x = 1000 - y$; beide Werthe gleichgesetzt, giebt

$$\frac{116,27\ y}{11,73} = 1000 - y,$$

woraus $$y = 91,64$$

und $$x = 908,36.$$

Es wurden demnach diese Mengen, so weit man sie im Mischcylinder ablesen konnte, gemengt und die neue Flüssigkeit richtig gefunden, indem 50 CC. Normalkleesäure genau von 50 CC. derselben gesättigt wurden.

Fig. 63.

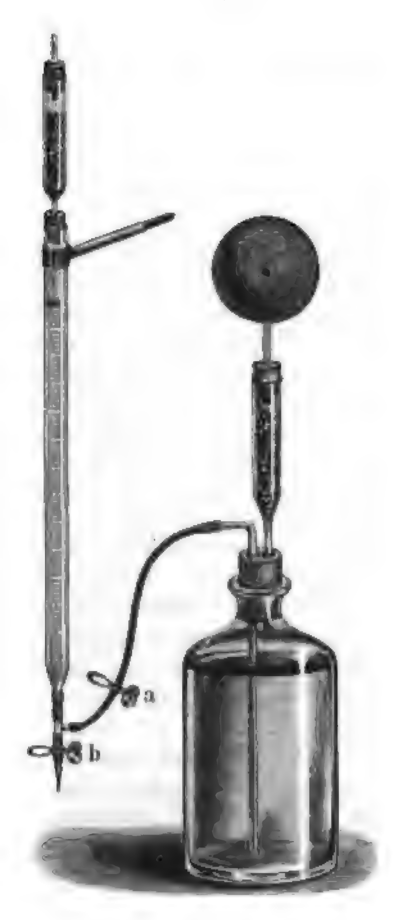


Aufbewahrung von Aetznatron.

Sobald die Flüssigkeit richtig gestellt ist, kommt es darauf an, sie ohne Veränderung zu bewahren. Das ätzende Kali zieht in allen noch so gut verschlossenen Gefässen Kohlensäure an, indem der Wechsel des Barometerstandes und der Wärme ein beständiges Ein- und Austreten der Luft veranlasst. Da man nun durch den besten Verschluss diesen Luftwechsel nicht verhindern kann, so erschien es besser, denselben ganz frei zu geben und nur der Luft auf dem einzig zugänglichen Wege alle Kohlensäure zu entziehen. Man bringt deshalb in den Kork eine sogenannte Chlorcalciumröhre an, die mit einem ausgetrockneten Gemenge von Glaubersalz und Aetzkalk angefüllt ist (Fig. 63) und oben durch eine Glasröhre in die freie Luft offen ist. Dieses, von Graham empfohlene Gemenge absorbirt die Kohlensäure mit grosser Begierde. Man stösst krystallisirtes Glaubersalz und gebrannten Kalk, etwa gleiche Volumina, in einem Mörser zusammen und lässt sie vollständig ausquellen, dann trocknet man das Gemenge auf freiem Feuer aus. Man füllt die kleinen Stücke ohne Pulver in die Glas-

röhre auf einen eingeschobenen Baumwollenpausch, damit nichts durchfalle. Man prüft die Röhre, ob sie nach beiden Seiten Luft durchlässt. In gleicher Art bewahrt man im Keller seinen Vorrath von ätzenden Alkalien und Erden auf. Es findet sich niemals eine Zunahme der Kohlensäure in diesen Flaschen, so lange die Röhre noch wirksame Substanz enthält, was über ein Jahr dauert. Eine Verbindung der Bürette mit dem Vorrathsgefäss ist in Fig. 64 dargestellt. Mittelst der Kautschukkugel presst man Luft in die Flasche, und Aetzkaliflüssigkeit in die Bürette, nachdem man die Klemme *a* durch Drücken geöffnet.

Fig. 64.



Ab- und Zuflussbürette mit Kalilösung.

Als alkalimetrische Substanzen sind ausser den kohlensauren und reinen Alkalien noch Borax und Wasserglas versucht worden. Jedoch bietet keiner dieser Körper einen besonderen Vorzug. Die freie Borsäure reagirt ungefähr wie Kohlensäure auf Lackmus; da man sie aber nicht durch Kochen entfernen kann, so verzichtet man für immer auf den Uebergang aus Roth in Blau und muss sich mit Violett begnügen. Auch ist der Borax so schwerlöslich, dass man weder normale, selbst nicht einmal viertel normale Lösungen darstellen kann, ohne dass sie Krystalle absetzen. Das Wasserglas gelatinirt in den Ausflussspitzen der Büretten und verstopft sie. Zudem nehmen beide Lösungen leicht Kohlensäure auf, was der eigentliche Grund zu ihrer Einführung wäre, wenn sie es nicht thäten.

Nach der richtig gestellten normalen Kalilösung kann nun eine andere Säure ebenfalls als normal hergestellt werden. Es giebt viele Arbeiten, bei denen man die Kleesäure nicht anwenden kann, weil sie mit den alkalischen Substanzen, Kalk, Baryt, Strontian, unlösliche Verbindungen erzeugt. Dies allein würde jedoch der Anwendbarkeit nicht schaden; dagegen verhindert die Bildung eines unlöslichen Körpers auf der Oberfläche unlöslicher Stoffe den ferneren Angriff der Säure und die vollständige Aufschliessung. Aus diesem Grunde muss man eine andere Säure wählen. Da eignet sich nun keine besser als die Salpetersäure, weil sie

gar keine unlösliche neutrale Salze hat. Man stellt sich eine der Kleesäure gleich starke Salpetersäure mit Hülfe des richtig gestellten Normalätzkalis dar. Zunächst verdünnt man die reine starke Salpetersäure mit destillirtem Wasser bis zum Farblosen und kocht sie eine Zeit lang, um alle Reste von niedrigeren Oxydationsstufen des Stickstoffes zu vertreiben. Die erkaltete Säure prüft man mit den Maassinstrumenten und stellt ihre Stärke richtig.

Man fasse 10 CC. der auf 14° R. erkalteten Säure mit einer Pipette ab, giesse sie in Wasser und lasse nun Normalätzkali aus einer Bürette hinzufliessen, bis der Uebergang aus Roth in Blau stattfindet. Die 10 CC. Salpetersäure müssen nun zu dem Volum verdünnt werden, welches von dem Normalkali verbraucht wurde. Man berechnet dies auf 1000 CC., oder eine beliebige Menge, und vermischt die Säure mit Wasser in dem gefundenen Verhältnisse.

Gesetzt, 10 CC. Salpetersäure hätten 30 CC. Kali erfordert, so hat man 100 CC. Salpetersäure zu 300 CC., oder 1000 CC. zu 3000 CC. zu verdünnen, oder auch, wenn man nur ein Litre bereiten will, $333^{1}/_{3}$ CC. zu 1 Litre. Nach diesem Verdünnen lasse man wieder erkalten, da eine geringe Erwärmung stattfindet, und prüft die Richtigkeit mit grösseren Massen. 50 CC. Salpetersäure müssen von 50 CC. Normalkali im letzten Tropfen blau gefärbt werden.

Die alkalimetrische Operation nach der zweiten Methode.

§. 18.

Während nach Gay-Lussac jede alkalimetrische Bestimmung mit der Normalsäure beendigt wird, findet sie hier in dem Uebergang der rothen Farbe des Lackmuspigments in Blau durch Zusatz von Normalkali statt.

Die Substanz wird gewogen, in Wasser gebracht und Lackmustinctur zugesetzt; alsdann lässt man aus der Bürette Normalsäure zufliessen, bis nach Entwickelung aller Kohlensäure die Farbe der Lackmustinctur durch einen kleinen Ueberschuss der Säure entschieden ins Zwiebelrothe übergegangen ist. Man vertreibt nun die absorbirte Kohlensäure durch Kochen, und lässt dann aus einer anderen Bürette Normalkali zufliessen, bis die Farbe aus Roth in Blau übergeht. Sollte hier nicht alle Kohlensäure vertrieben gewesen sein, so tritt dazwischen die violette Farbe ein. Es muss alsdann diese als das Ende der Operation angesehen werden, was freilich nicht so deutlich ist als die blaue Farbe. Die letzten Spuren von Kohlensäure können nur durch ein lebhaftes Kochen ganz vertrieben werden.

Vergleicht man diese Methode mit der ersten, nach Gay-Lussac, so findet man, dass sich diese erste am meisten zur Bestimmung

alkalischer Stoffe, dagegen die zweite zur Bestimmung saurer Substanzen eignet. Nach Gay-Lussac werden alkalische Stoffe in einer Operation bestimmt und saure in zwei Operationen; nach der zweiten Methode werden saure Substanzen in einer, alkalische in zwei Operationen bestimmt. Alkalische Erden werden am besten nach der zweiten Methode behandelt, da sie jedenfalls nur in zwei Operationen bestimmt werden können, weil sie sich nur bei einem gewissen Ueberschusse der lösenden Säure vollständig auflösen. Sodafabrikanten, Seifensieder und Pottaschesieder werden am bequemsten nach Gay-Lussac arbeiten, Fabrikanten von Säuren jedoch bequemer nach der zweiten Methode.

---

§. 19. Natron.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure=1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalsäure ist gleich
1. Natrium . . .	Na	23	2,3 Grm.	0,023 Grm.
2. Natron, wasserleer	NaO	31	3,1	0,031
3. Natronhydrat .	$NaO + HO$	40	4,0	0,040
4. Trocknes kohlens. Natron . .	$NaO + CO_2$	53	5,3	0,053
5. Krystallisirtes kohlens. Natron	$NaO + CO_2 + 10 aq.$	143	14,3	0,143
6. Doppelt kohlensaures Natron .	$NaO + 2 CO_2 + HO$	84	8,4	0,084

Bei der Prüfung der Methoden auf die Richtigkeit der Resultate beschäftigen wir uns nur mit reinen Stoffen, indem die Anwendung der Methoden auf unreine Stoffe dem praktischen Theile vorbehalten bleibt. Es kann also hier nur vom reinen Natron und reinem kohlensauren Natron die Rede sein, während die Untersuchung der Sodaarten in den angewandten oder praktischen Theil fällt.

Es ist auch von selbst gegeben, dass jeder Abschnitt des Werkes mit demjenigen Körper beginnt, welcher die Grundlage der Bestimmung ist, als im vorliegenden Falle mit dem Natron. Dass man Natron mit Natron bestimmen könne, ist einleuchtend, und die Prüfung der Grundlage betrifft deshalb nur die Schärfe der Uebereinstimmung.

Es war eine nahezu normale Schwefelsäure vorhanden, und wurde der Factor, womit man sie zu multipliciren habe, um sie in normale zu verwandeln, gesucht. Die mehr oder minder grosse Uebereinstimmung

dieser Factoren aus Versuchen mit demselben reinen Stoffe, giebt den Maassstab zur Beurtheilung der Schärfe der Methode an.

In einem Platintiegel wurden Stücke von chemisch reinem kohlensauren Natron geglüht und nach dem Erkalten gewogen. Sie wogen 2,764 Grm. Darauf wurden, nach der ersten Methode (Gay-Lussac), 54,7 CC. der Schwefelsäure gebraucht, damit die Einfallstelle nicht mehr sichtbar war. Von einer richtigen normalen Säure würden 1000 CC. auf 53 Grm. kohlensaures Natron kommen. Wir haben also

$$53 : 1000 = 2,764 : x = 52,15 \text{ CC.}$$

Wäre die Säure richtig normal gewesen, so hätten wir 52,15 CC. verbrauchen müssen; nun haben wir aber 54,7 CC. verbraucht; es ist also

$$x \,.\, 54,7 = 52,15$$

oder der Factor $\quad 0,9533.$

In gleicher Art wurden 3,091 Grm. geglühtes kohlensaures Natron mit 61,2 CC. derselben Säure aus derselben Bürette roth gefärbt.

Es ist nun $53 : 1000 = 3,091 : 58,32$

und $x \,.\, 61,2 = 58,32$, also der Factor

$$\frac{58,32}{61,2} = 0,9529.$$

Die beiden Zahlen 0,9533

und 0,9529

sind wirkliche Resultate, die über die Schärfe der Methode ein Urtheil zulassen. Die Differenz derselben ist 0,0004, also sehr klein.

Jeder dieser beiden Versuche kann als Titrestellung für den anderen gelten, und es lässt sich mit einer Proportion diejenige Menge kohlensaures Natron berechnen, welche wir gefunden haben würden, wenn es ein wirklicher Versuch gewesen wäre. Da wir aber die Menge der Substanz von jedem Versuche genau kennen, so giebt die Vergleichung ebenfalls einen Maassstab der Schärfe der Methode ab.

Nach dem ersten Versuche wurden auf 2,764 Grm. kohlensaures Natron 54,7 CC. Säure verbraucht; im zweiten Versuche verbrauchten wir 61,2 CC. Säure.

Es ist also $\quad 54,7 : 2,764 = 61,2 : x$

$x = 3,092$ Grm. Wir hatten

3,091 Grm.

genommen.

Nach dem zweiten Versuche ist

$61,2 : 3,091 = 54,7 : x$

$x = 2,7627$ Grm. Wir hatten

2,764 Grm.

genommen.

Das Mittel der beiden obigen Factoren ist 0,9531, wofür man ohne merkbaren Fehler 0,953 nehmen kann. Diese Zahl würde so lange gelten, als die so gemischte Säure ausreicht, und dann bei einer neuen Säure in gleicher Art wieder gesucht werden.

§. 20.

Kali.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure=1Prc. Substanz.	1 CC. Normalsäure ist gleich
7. Kalium . . .	K	39,11	3,911 Grm.	0,03911 Grm.
8. Kali	KO	47,11	4,711	0,04711
9. Kalihydrat . .	KO + HO	56,11	5,611	0,05611
10. Kohlens. Kali	$KO + CO_2$	69,11	6,911	0,06911
11. Doppelt kohlens. Kali . .	$KO + 2CO_2 + HO$	100,11	10,011	0,10011

Bei der Prüfung der Bestimmung des Kalis handelt es sich darum, ob man mit einer auf kohlensaures Natron titrirten Säure richtige Resultate in Kali erhält.

Es wurde ein reines, aus doppelt kohlensaurem Kali durch Glühen bereitetes einfach kohlensaures Kali angewendet, und dasselbe jedes Mal frisch geglüht und nach dem Erkalten gewogen.

2,92 Grm. kohlensaures Kali erhielten von der im vorigen Capitel festgestellten Schwefelsäure 44,5 CC. Diese mit dem Factor 0,953 multiplicirt, geben 42,41 CC. normal, und diese nach der Tabelle auf kohlensaures Kali berechnet, geben 2,930 Grm. statt 2,92 Grm., welche genommen wurden.

4,744 Grm. kohlensaures Kali erhielten 72 CC. Säure. Diese mit 0,953 multiplicirt, geben 68,616 CC. normal, und diese nach der Tabelle berechnet, geben 4,742 Grm. statt 4,744, welche genommen wurden.

Es ist hier der complicirte Fall genommen worden, dass eine nicht normale Säure angewendet wurde. Wäre die Säure normal gewesen, so hätten wir direct an der Bürette 42,4 und 68,6 CC. abgelesen und sehr nahezu dieselben Resultate erhalten.

1. 2,2035 Grm. chemisch reines kohlensaures Kali aus Weinstein durch mehrmaliges Umkrystallisiren und Eindampfen in einer silbernen Schale dargestellt. Die Menge war willkürlich und wurde nach dem Glühen im Platintiegel bestimmt. Das Abwägen bestimmter Mengen hat bei diesem Körper wegen seiner grossen wasseranziehenden Kraft weniger Sicherheit. Es wurden 35 CC. Normalprobesäure zugelassen und nachher durch 3,1 CC. Normalkalilösung die blaue Farbe wieder hergestellt.

Es waren also 35 — 3,1 = 31,9 CC. Säure verbraucht worden. Diese berechnen sich nach der Tabelle:

30 CC. = 2,0733
1 „ = 0,06911
0,9 „ = 0,062199

Summa . . . 2,204609 Grm. statt 2,2035 Grm.

2. Eine Portion frisch geglühtes reines kohlensaures Kali wog 2,373 Grm. Es wurde dazu das Aequivalent Kleesäure zu 2,160 Grm. berechnet und diese Menge ganz genau abgewogen. Beide Körper wurden vorsichtig in eine Kochflasche gebracht, Wasser hinzugefügt und abgekocht. Nun wurde Lackmustinctur hinzugefügt. Die Flüssigkeit wurde violett roth. 1 Tropfen Normalkalilösung machte klar blau, der zweite Tropfen stark blau ohne allen rothen Schein, der dritte Tropfen that nichts mehr; 1 Tropfen Normalsäure zugesetzt that nichts; der zweite Tropfen machte etwas violett, der dritte Tropfen roth violett, der vierte Tropfen sichtbar roth. Man sieht also, dass die Aequivalente dieser Stoffe in der Ausführung sich vollkommen sättigen, dass man höchstens nur um einen Tropfen der Probeflüssigkeit im Unklaren ist und dass man die Sättigung bis zur violetten Farbe treiben muss, ohne darüber hinaus zu gehen. Man lese deshalb ab, wenn die Farbennüance violett ist und lasse noch einen Tropfen Kalilösung nachfallen; wenn dieser dann ganz blau macht, so lasse man es bei der vorherigen Ablesung bewenden; bringt er aber nicht Blau hervor, so lese man nach dem Tropfen ab und lasse noch einen Tropfen Kalilösung hinzukommen, der jetzt fast immer die Wirkung hervorbringt.

3. 3,129 Grm. chemisch reines kohlensaures Kali wurden gelöst, mit Lackmus versetzt und aus zwei neben einander stehenden Büretten, die eine mit Normalsäure, die andere mit Normalkali gefüllt, abtitrirt. Da beide Büretten immer die ausgelaufene Quantität Flüssigkeit zeigen, so kann man jede verdorbene Analyse sogleich wieder in Ordnung bringen, wenn man von Neuem mit Säure übersättigt und dann mit Alkali nachfolgt, so dass der letzte Tropfen violett macht. Es wurden deshalb die Ablesungen immer gleich nach der Sättigung gemacht. Das erste Mal wurden 50 CC. Säure gegeben und dagegen 4,9 CC. Kali gebraucht. Nun wurde die Säure in beliebigem Gusse hinzugelassen und nach der Sättigung abgelesen. Jede Ablesung ist eine Analyse. Es zeigten sich die folgenden Zahlen:

Stand der Säurebürette.	Stand der Alkalibürette.	Verbrauchte CC. Säure.
50	4,9	45,1
52,4	7,3	45,1
53,3	8,2	45,1
53,9	8,8	45,1
55,6	10,45	45,15
56,2	11,1	45,1

Die überwiegende Zahl der Ablesungen gab 45,1 CC. Säure und diese berechnen sich nach der Tafel:

40 CC. = 2,7644
5 „ = 0,34555
0,1 „ = 0,006911
Summa . . 3,116861 Grm. statt 3,129 Grm.

4. 2,3555 Grm. reines kohlensaures Kali, dazu 37 CC. Säure und rückwärts 2,9 Kalilösung = 34,1 CC. Säure.

Diese berechnen sich zu 2,356651 Grm. statt 2,3555. Differenz 1 Milligramm.

5. 1,857 Grm. reines kohlensaures Kali, dazu 32 CC. Säure und 5,1 Kalilösung = 26,9 CC. Säure = 1,859 Grm. kohlensaures Kali statt 1,857. Differenz 2 Milligramm.

Alle diese Proben waren Controlproben, indem die Menge der Substanz bekannt war. Das kohlensaure Kali war aufs Schärfste auf Chlor, Schwefelsäure und Salpetersäure geprüft und frei gefunden worden. Man ersieht aus diesen Beispielen, dass sich die Methode in der vorliegenden Form weit über die Anforderungen des technischen Bedürfnisses hinausbewegt und vollkommen den analytischen Methoden anschliesst, ja bei diesen Körpern, den Alkalien, welche zufällig keine guten analytischen Methoden darbieten, dieselben bei Weitem übertrifft. Wie wollte man kohlensaures Natron analytisch bestimmen, wenn es noch mit Chlornatrium gemischt wäre? Mit Schwefelsäure zu sättigen und als Glaubersalz zu bestimmen, nöthigt zu einer quantitativen Bestimmung des Chlornatriums; ebenso die Zersetzung mit Salmiak und Bestimmung des Chlors durch Silber. Es erreicht demnach in diesem Falle die analytische Methode nicht das Titrirverfahren an Genauigkeit, geschweige an Ersparung von Zeit und Mühe.

Ein ganz wesentlicher Vorzug des Titrirverfahrens besteht darin, dass man von dem unsichern Gewichte grosser Gefässe, der Platintiegel, der Entwickelungsapparate, der Filteraschen ganz befreit ist. Die so

schöne Methode von **Fresenius** und **Will** zur Bestimmung der Alkalien aus dem Verluste von Kohlensäure giebt wegen der grossen hygroskopischen Fläche der Apparate kein so sicheres Resultat, als man davon erwarten sollte. Die Gefässe müssen zur vollständigen Austreibung der Kohlensäure erwärmt werden und nehmen nachher nicht leicht wieder ihr voriges Gewicht an. Dasselbe gilt von der Braunsteinanalyse.

Aetzendes Natron und Kali mit kohlensauren Alkalien.

§. 21.

Die reinen ätzenden Alkalien werden mit rother Lackmustinctur versetzt und mit titrirter Säure roth gemacht. Die Mengen berechnen sich nach der in den Rubriken der beiden vorhergehenden Capitel befindlichen Zahlen. Wenn die Lösungen nicht vollkommen ätzend waren, sondern auch etwas Kohlensäure enthielten, so stellt sich die violette Farbe vor dem Ende ein, selbst wenn man ein Aufbrausen nicht bemerkt. In diesem Falle, oder wenn reine und kohlensaure Alkalien gemischt vorkommen, wie bei vielen Sorten Pottasche und Soda, muss man eine besondere Bestimmung für beide vornehmen.

Man löst die gewogene Substanz in viel Wasser auf, erhitzt bis zum Kochen und setzt dann einen Ueberschuss von Chlorbaryum hinzu. Durch dieses Salz geht das kohlensaure Alkali in einen äquivalenten Niederschlag von kohlensaurem Baryt über, und das ätzende Alkali bleibt als ein Aequivalent von gelöstem Barythydrat über. Man kann beide Körper durch ein Filtrum trennen, heiss waschen und dann jeden einzeln alkalimetrisch bestimmen. Bei der Fällung ist zu beachten, dass die Menge des zugesetzten Chlorbaryums mindestens dem kohlensauren Alkali äquivalent oder überschüssig sein müsse, indem es gleichgültig ist, ob das ätzende Alkali als solches, oder als Barythydrat in der Lösung sei. Man kann demnach zwei Wege in Anwendung bringen:

1. Man bestimmt die Alkalität im Ganzen und dann das ätzende Alkali nach dem eben beschriebenen Verfahren im Filtrat besonders; man erhält das kohlensaure Alkali durch Abzug.
2. Man trennt beide Formen durch Chlorbaryum und bestimmt das kohlensaure Alkali aus dem Niederschlag, der kohlensauren Baryt enthält, und das ätzende aus der klaren Flüssigkeit.

Die zweite Methode ist vorzuziehen, wenn die Menge des kohlensauren Alkalis, wie in Aetzlaugen, kaustischer Soda, überhaupt gering ist, und die erste, wenn das reine Alkali wenig ist im Verhältniss zum kohlensauren, wie in den Pottaschen, Sodaarten.

Da das Filtriren von barythydrathaltigen Flüssigkeiten leicht durch

Kohlensäureanziehung einen Verlust giebt, so umgeht man dasselbe gern durch Decantiren. Man löse die Substanz in einer 300 CC. Flasche auf, fälle mit Chlorbaryum, koche, fülle bis an die Marke an und lasse absetzen. Die Contraction der Flüssigkeit unter die Marke ergänzt man mit Wasser, schüttelt nochmals um, lässt absetzen und zieht nun 100 CC. klare Flüssigkeit mit der Pipette heraus, welche man titrirt. Die Menge der Säure dreimal genommen, giebt das ganze ätzende Alkali.

---

§. 22. Ammoniak.

Substanz.	Formel.	Atom-gewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalsäure ist gleich
12. Ammoniak . .	NH_3	17	1,7 Grm.	0,017 Grm.
13. Salmiak . . .	$NH_3 + ClH$	53,46	5,346	0,05346

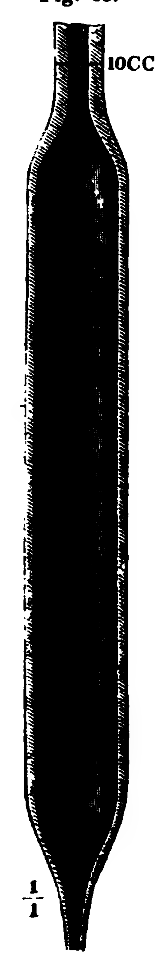
Das reine, in Wasser gelöste Ammoniak, sowie das kohlensaure, titriren sich mit der grössten Leichtigkeit nach der ersten Methode (Gay-Lussac) durch normale oder richtig reducirte Säure bis zum Verschwinden der Einfallstelle. Selbst bei Gegenwart von doppelt kohlensaurem Ammoniak bleibt die Farbe des Lackmus viel länger blau, als bei doppelt kohlensaurem Kali und Natron. Bedient man sich der normalen Kleesäure nach der zweiten Methode, mit 63 Grm. Kleesäure im Litre, so geht man nur bis zur violetten Farbe und nicht bis zum vollständigen Blau.

Um jedoch nicht das Ammoniak zu wägen, was zeitraubend ist, bestimmt man dessen specifisches Gewicht in beliebiger Weise und zieht mit der Pipette eine Anzahl Cubikcentimeter heraus, welche, mit dem specifischen Gewichte multiplicirt, das absolute Gewicht des Ammoniaks in Grammen geben. Gesetzt, man habe das specif. Gewicht = 0,96 gefunden, so wiegen 10 CC. genau zehnmal 0,96 oder 9,6 Grm. Wenn nun auch die Bestimmung des specifischen Gewichtes ungefähr eben so viele Arbeit macht, als eine einmalige Abwägung von Ammoniak, so kann man diese Bestimmung zu Wiederholungen der Analyse benutzen, indem man nur mit der Pipette immer ganz gleiche genau gewogene Mengen Flüssigkeit mit einem Griffe herausnehmen kann. Man kann sich deshalb dieser Methode sehr bequem zur Bestimmung des specifischen und absoluten Gewichtes einer Flüssigkeit bedienen.

Man nehme dazu die Pipette, Fig. 65, welche bis an den Strich gefüllt genau 10 CC. destillirtes Wasser von 14° R. ausfliessen lässt, und zwar,

wie immer, mit Abstrich. Man bringe auf einer empfindlichen Wage ein leichtes Gläschen, welches 15 bis 20 CC. fassen kann, ins Gleichgewicht, fülle die Pipette bis an den Strich mit der zu prüfenden Flüssigkeit und lasse den Inhalt in das Gläschen laufen, indem man zuletzt an den nassen Hals des Gläschens anstreicht. Nun wäge man die eingegossene Menge der Flüssigkeit aus. Man erhält so direct das absolute Gewicht der Flüssigkeit in Grammen ausgedrückt, und wenn man das Komma um eine Stelle zur Linken setzt, das specifische Gewicht gegen destillirtes Wasser bei 14° R. Denn da das Volum des Wassers genau 10 CC. ist, so ist das absolute Gewicht eines gleich grossen Volums einer anderen Flüssigkeit das specifische Gewicht derselben gegen Wasser als 10 angenommen und durch Versetzung des Kommas um eine Stelle zur Linken gegen Wasser als 1 angenommen.

Fig. 65.



10 CC. Pipette.

Eine Aetzammoniakflüssigkeit von 14° R. wurde auf einer Wage (Pharmaceutische Technik 2. Aufl. S. 349, Fig. 297) gewogen und das specifische Gewicht zu 0,9618 gefunden.

Die 10 Cubikcentimeter-Pipette wurde von Neuem geprüft und genau zu 10 Grm. destillirtem Wasser von 14° R. richtig gefunden. Es wurde diese Pipette mit dem Aetzammoniak gefüllt und in das vorher genau tarirte Gläschen auslaufen gelassen und das Gewicht mit Grammen ausgewogen; es fanden sich das erste Mal 9,6175 Grm. und bei einer Wiederholung das zweite Mal 9,618 Grm. Nach der letzten Angabe war das specifische Gewicht 0,9618, welches vollkommen mit dem auf anderem Wege gefundenen specifischen Gewichte stimmt, und zwar vollkommener, als ich es erwarten konnte. Man hat also in dieser Pipette immer 9,618 Grm. Flüssigkeit gefasst.

Fasst man eine Fünf-Cubikcentimeter-Pipette voll Ammoniak, so hat man fünfmal 0,9618 = 4,809 Grm. Ammoniak. Eine solche Menge forderte 26,9 CC. Normalkleesäure zur Hervorbringung der violetten Farbe. 26,9 CC. Säure entsprechen nach der oben gesetzten Tabelle 0,4573 Grm. wasserleerem Ammoniak, enthalten in 4,809 Grm. flüssigem Ammoniak = 9,509 Proc.

10 CC. = 9,618 Grm. Ammoniak forderten 54,2 CC. Probesäure = 0,9214 Grm. Ammoniak in 9,618 Grm. enthalten = 9,552 Proc.

20 CC. Probesäure wurden in ein Gläschen gebracht und aus einer in 10tel CC. getheilten Pipette das Ammoniak bis zum Farbenwechsel hinzugetröpfelt. Es waren 3,7 CC. Ammoniak verbraucht worden. Diese

wiegen 3,7mal 0,9618 oder 3,558 Grm. 20 CC. Probesäure entsprechen nach der Tafel 0,34 Grm. Ammoniak, folglich sind in 3,558 Grm. flüssigem Ammoniak 0,34 Grm. wasserfreies enthalten. Dies berechnet sich zu 9,555 Procent.

Wir haben also in drei mit ganz verschiedenen Instrumenten und Methoden gemachten Versuchen die Zahlen 9,509, 9,552 und 9,555 Proc. gefunden. Diese stimmen in den Zehntelprocenten vollständig und variiren erst in den Hundertstelprocenten.

Otto hat in seiner Tabelle für ein Ammoniak von 16° C. = 12,8° R. bei einem specifischen Gewichte von 0,9616 die Procentzahl 9,375, welches etwas weniger ist, als oben gefunden wurde.

In jedem Falle sieht man die Anwendbarkeit und Schärfe der Methode zur Genüge.

Dagegen ist es umgekehrt schwierig, mit Natron eine mit Säure übersättigte Lösung eines Ammoniaksalzes blau zu titriren. Dies liegt an der Eigenschaft der Ammoniaksalze, selbst im neutralen Zustande die Lackmustinctur violett zu machen.

Es wurden zu zwei gleichen Mengen destillirten Wassers mit einer Pipette gleiche Mengen Lackmustinctur gegeben. Beide Flüssigkeiten wurden tief violett. Zu der einen wurde eine kleine Menge sublimirten Salmiaks gesetzt, und beide wurden zum Kochen erhitzt. Die reine Flüssigkeit kochte sich ein wenig blauer, indem die Kohlensäure des destillirten Wassers entwich; die mit Salmiak versetzte Flüssigkeit kochte sich hellroth, indem das freie Alkali des Lackmus sich mit der Säure des Salmiaks verband und das Ammoniak entwich.

Bei sehr starkem ätzenden Ammoniak und bei dem Dzondi'schen Spiritus hat man Ursache, einen Verlust von Ammoniak in offenen Gefässen zu befürchten.

Man kann sich dagegen sicher stellen, dass man einmal in gewöhnlicher Weise die 10 CC. Ammoniak mit der Säure abstumpft. Zu dem genaueren Versuche lässt man aus der Bürette die oben gebrauchte Menge Säure weniger 1 CC. in das Probeglas fliessen, giebt nun die 10 CC. Ammoniak in die Säure unmittelbar hinein, wodurch der grösste Theil des Ammoniaks sogleich gebunden wird, und vollendet dann die Operation aus der Säurebürette bis zum Verschwinden der Einfallstelle. In dieser Weise ist jeder Verlust von Ammoniak vollkommen vermieden.

Die verschiedenen Arten des kohlensauren Ammoniaks werden auf ihren Ammoniakgehalt ohne Weiteres nach der ersten Methode ausgemessen, dagegen lassen sich dieselben nicht durch Uebersättigen mit Säuren und Rückwärtsgehen mit Alkali aus dem angeführten Grunde bestimmen.

Es mag hier die Untersuchung eines kohlensauren Ammoniaksalzes nach den beiden Methoden einen Platz finden, welches sich in der hiesigen Steinkohlengasfabrik häufig in grossen Massen ausscheidet. Es ist schwach gelblich gefärbt, von starkem Geruche nach Steinkohlentheer, vollkommen flüchtig, entwickelt mit Säuren Kohlensäure und mit Kalk

Ammoniak. Es riecht gar nicht nach Ammoniak und verflüchtigt sich selbst nicht auf einem ziemlich warmen Stubenofen.

3,02 Grm. des lufttrockenen Salzes erhielten 40 CC. Normalkleesäure und bis zur violetten Farbe 2,2 CC. Normalkali. Es waren also 37,8 CC. Normalkleesäure gesättigt. Diese Zahl mit 0,017 multiplicirt (nach Nr. 12 der Tabellen) giebt 0,6426 Grm. Ammoniak oder 21,27 Proc. Ammoniak.

Von demselben noch vorhandenen Salze wurden jetzt (nach 8 Jahren) 3,653 Grm. durch 46 CC. einer Salpetersäure eben übersättigt, welche mit geglühtem kohlensauren Natron geprüft, den Factor 0,992 erhalten hatte. Obige 46 CC. Säure sind also reducirt gleich 45,632 CC. Normal, und diese mit 0,017 multiplicirt, geben 0,775744 Grm. Ammoniak in 3,653 Grm. Salz oder 21,23 Proc. Ammoniak, sehr nahe mit der ersten Bestimmung übereinkommend.

3,068 Grm. desselben Salzes mit reinem Ammoniak versetzt und dann mit Chlorbaryum im Ueberschuss gefällt und gekocht, gab einen reichlichen Niederschlag von kohlensaurem Baryt, welcher mit heissem Wasser ausgewaschen und nach der unter „Baryt" näher zu beschreibenden Methode mit Normalsalpetersäure und Normalkalilösung bestimmt wurde. Der Niederschlag hatte 88,9 CC. Normalsalpetersäure und 12,2 CC. Normalkali erhalten, als die Lackmustinctur die Abstumpfung der freien Säure anzeigte. Es waren also 76,7 CC. Normalsalpetersäure gesättigt worden. Diese mit 0,022 (dem tausendsten Theile des Atomgewichtes der CO_2) multiplicirt, geben 1,6874 Grm. CO_2. Diese auf 3,088 berechnet, geben 54,64 Proc. CO_2.

Unter den von Rose*) untersuchten Arten des kohlensauren Ammoniaks findet sich das doppelt kohlensaure Ammoniak von der Zusammensetzung:

		das vorliegende Salz
1 At. Ammoniak . . .	21,6	21,27
2 „ Kohlensäure . .	55,72	54,64
2 „ Wasser	22,68	23,09.

Es ist demnach das in den Gasreinigungsapparaten sich absetzende feste Salz reines doppelt kohlensaures Ammoniak mit 2 At. Wasser. Im vorliegenden Falle kommt der kleine Gehalt an brenzlichem Oel unter die Columne Wasser, und es erscheinen demnach die beiden anderen Bestandtheile in gleichförmig verminderter Menge. Es erklärt sich durch diese Zusammensetzung die Geruchlosigkeit des Salzes.

Boussingault**) hat in einer Reihe von Versuchen den Ammoniakgehalt von Regen, Schnee, Fluss-, Quell- und Brunnenwasser durch Maassanalysen bestimmt. Seine Methode gründet sich darauf, dass bei der

*) Annal. der Pharmacie, Bd. 30, S. 82.
**) *Annal. de Chim. et Phys.* [3.] XXXIX, 257; Annal. der Chem. u. Pharm. 88, 391; Dingler's polytechn. Journal 133, 458.

Destillation von Wasser, welches nur wenig Ammoniak enthält, dies in den ersten Portionen des Destillats vollständig enthalten sei. Er destillirt von 1 Litre Wasser, welchem zur Zersetzung der Ammoniaksalze und Bindung der Kohlensäure etwas Aetzkali oder Kalkmilch zugesetzt ist, 400 CC. ab, bei guter Abkühlung und der Vorsicht, dass nichts mechanisch überspritze. Die Menge des Ammoniaks bestimmt er mit einer titrirten Schwefelsäure, welche $^1/_{10}$ Atom der grossen Berzelius'schen Atomgewichte, also 61,250 Grm. Schwefelsäurehydrat im Litre enthält. Da unsere Normalsäure nur 49 Grm. Schwefelsäurehydrat enthalten würde, so ist sie noch schwächer, also genauer, und kann unbedenklich statt dieser Säure genommen werden. Bei sehr geringem Ammoniakgehalt nimmt er die Säure noch schwächer, was uns auch bei unserer Säure freisteht.

Ferner bedient er sich eines verdünnten Aetzkalis, welches vorher auf die Schwefelsäure titrirt oder ihr gleichgestellt ist. Hierbei bemerkt er auch, dass die bereits blau gewordene Flüssigkeit später wieder in Roth übergehe; es sei also abzulesen, wenn die Flüssigkeit zuerst in ihrer ganzen Masse eine blauliche Farbe zeige. Er übersättigt also das ammoniakalische Destillat mit einer gemessenen Menge seiner Normalschwefelsäure und geht dann mit dem Aetzkali rückwärts. Es ist dies das Verfahren, welchem ich wegen der Wirkung der neutralen Ammoniaksalze auf Lackmustinctur eine geringere Schärfe zugeschrieben habe.

Es will mir scheinen, als seien Mengen von 1 Litre von so schwach ammoniakalischen Flüssigkeiten, als die natürlichen Wässer der Erde, zu klein, um zuverlässige Resultate zu erhalten, und auch, dass man Brüche von Milligrammen weder mit der Maass- noch mit der Gewichtsanalyse genau bestimmen könne. Bei etwas grösseren Mengen geht dies ganz gut.

Gebundenes Ammoniak in neutralen Salzen.

§. 23. Zur Bestimmung des Ammoniaks in Salzen kann man sich einer indirecten oder Restmethode bedienen, oder einer directen, indem man das Ammoniak ausscheidet und misst. Die erstere Methode ist am leichtesten auszuführen und macht keine besondere Apparate nothwendig. Wenn ein neutrales Ammoniaksalz mit überschüssigem ätzenden oder kohlensauren Kali oder Natron anhaltend gekocht wird, so verflüchtigt sich das Ammoniak vollständig und die Säure bleibt an das Alkali gebunden zurück. Dieses hat dann einen, dem Ammoniak äquivalenten Theil seiner Alkalität verloren, und wenn man nun den Rest des Alkalis mit titrirter Säure abmisst, so erhält man durch Abzug denjenigen Antheil, welcher dem Ammoniak entspricht. Am besten bedient man sich des normalen

kohlensauren Natrons mit 53 Grm. des wasserleeren Salzes im Litre, mit dem man auch zugleich den Titre der Säure nehmen kann, wenn sie nicht schon normal ist. In jedem Falle muss man einen Ueberschuss von kohlensaurem Natron anwenden, weil man sonst nicht sicher sein kann, alles Ammoniak ausgetrieben zu haben.

Hat man eine auf kohlensaures Natron titrirte Säure, so kann man jede beliebige alkalische Lösung anwenden und ihren Werth vorher gegen die Säure feststellen.

Die Zersetzung des Ammoniaksalzes durch kohlensaures Natron geschieht durch Kochen in einer gewöhnlichen Kochflasche, bis die austretenden Dämpfe geröthetes Lackmuspapier nicht mehr blau färben oder bis sie, nach Otto (Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 93, S. 375), ein mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul getränktes Papier nicht mehr schwärzen. Zu diesem Zwecke tupft man mit einem Glasstabe in eine verdünnte Lösung dieses Salzes und bringt einen Tropfen auf ein Filtrirpapier; die befeuchtete Stelle hält man nun über die Oeffnung der Kochflasche. So lange noch Ammoniak entwickelt wird, färbt sich die befeuchtete Stelle augenblicklich schwarz, sogar mit metallischem Glanze. Ein sehr schwach gefärbtes rothes Lackmuspapier wurde noch empfindlicher gefunden, indem hier noch Bläuung bemerkt wurde, als die Quecksilberlösung schon nicht mehr ansprach.

Ueber die Genauigkeit der Bestimmung geben die folgenden Versuche Anhaltspunkte.

1. Mit normalen Flüssigkeiten.

Zu 25 CC. normalem kohlensauren Natron wurde 1 Grm. sublimirter Salmiak gesetzt und das Ammoniak weggekocht. Es wurden nach dem Vertreiben des Ammoniaks noch 6,25 CC. normale Salpetersäure gebraucht. Es waren also 18,75 CC. normale kohlensaure Natronlösung gesättigt worden. Diese mit 0,05346 multiplicirt (nach Nr. 13 der Tabellen), geben 1,002375 Grm. Salmiak statt 1 Grm., das genommen war.

2. Mit nicht normalen titrirten Flüssigkeiten.

Es war eine Salpetersäure vorhanden, welche, auf kohlensaures Natron gestellt, den Factor 0,992 hatte; ferner eine kohlensaure Natronlösung von unbekanntem Gehalt. 25 CC. Natronlösung zeigten sich = 25,2 CC. der Salpetersäure.

Nun wurden 25 CC. kohlensaure Natronlösung mit 1 Grm. Salmiak abgekocht und nachher noch 6,3 CC. Salpetersäure verbraucht. Es sind also 25,2 weniger 6,3 = 18,9 CC. Salpetersäure gesättigt worden; diese mit 0,992 multiplicirt, geben 18,74 CC. normale Salpetersäure, und diese nach Nr. 13 der Tabellen berechnet, geben 1,0018404 Grm. Salmiak statt 1 Grm., welches genommen war. Es ist einleuchtend, dass, wenn man

das Gewicht des Salmiaks richtig wieder bekommt, man auch das Ammoniak richtig bestimmt habe. Will man auf Ammoniak berechnen, so nimmt man für dieselbe Anzahl CC. die Nummer 12 der Tabellen.

Die directe Bestimmung des Ammoniaks geschieht durch Austreiben desselben mittelst ätzenden Alkalis und Messen desselben mittelst titrirter Säure. Man bedient sich dazu des Apparates Fig. 66.

Fig. 66.

Ammoniakbestimmungsapparat.

Die kleine Kochflasche enthält die ammoniakhaltige Substanz. Die Röhre *d* ist mit starkem ätzenden Kali oder Natron gefüllt. Die Röhre *c* ist mit Glassplittern gefüllt und wird mit einer gemessenen Menge der titrirten Säure benetzt, von der auch ein Theil in die grössere Flasche abfliesst. Diese letztere enthält ebenfalls gemessene titrirte Säure oder eine grössere Menge destillirtes Wasser. Will man das Ammoniak in einer einzigen Operation direct durch Säure bestimmen, so schlägt man soviel Wasser vor, dass jedenfalls alles Ammoniak zu einer sehr verdünnten Lösung aufgenommen werden kann. Man bringt nun die gewogene Substanz mit etwas Wasser in die kleine Flasche, fügt den Apparat zusammen und lässt aus *d* durch Oeffnen des Quetschhahns Alkali hinzu-

fliessen, indem man zugleich die Lampe unter der Entwickelungsflasche anzündet. Durch lebhaftes Kochen treibt man alles Ammoniak aus. Die Gasleitungsröhre ist vor der Entwickelungsflasche abwärts gebogen, damit die Flüssigkeit sich in der Kochflasche concentrire, wodurch die vollständige Zersetzung befördert wird. Das Uebersteigen der kochenden Flüssigkeit ist sorgfältig zu verhindern, was durch Reguliren der Flamme und Blasen auf den Hals der Kochflasche geschehen kann. Man sieht unter der Gasleitungsröhre die geröthete Säure stellenweise blau und durch Umschütteln wieder roth werden. Fehlt es an Säure oder hat man nur destillirtes Wasser vorgeschlagen, so wird die Flüssigkeit ganz blau. In den oberen Theil der Röhre *c* legt man ein befeuchtetes Stückchen rothes Lackmuspapier. So lange dies nicht blau wird, ist kein Ammoniak verloren gegangen. Bei einigermaassen vorsichtigem Arbeiten geschieht dies niemals. Es ist zweckmässig, das Kochen eine Zeit lang einzustellen, um zur Absorption Zeit zu geben, und nach 5 bis 10 Minuten noch einmal zu kochen.

Die Vorlegeflasche enthält entweder eine geröthete Flüssigkeit mit freier Säure, oder eine verdünnte Ammoniaklösung. Man öffnet den Apparat erst nach einer Stunde, nachdem man die Röhre *c* mit destillirtem Wasser in die grosse Flasche ausgespült hat. Ist die Flüssigkeit blau, so bestimmt man direct mit titrirter Säure das Ammoniak, nach dem Gay-Lussac'schen Verfahren, bis zum Verschwinden der Einfallstelle. Ist dagegen titrirte Säure im Ueberschuss und die Flüssigkeit noch roth, so bestimmt man die freie Säure durch titrirtes Alkali bis zur violetten Farbe. Man zieht dann den reducirten Werth des Alkalis von dem reducirten Werth der Säure ab, oder wenn sie normal sind, ohne Weiteres, und berechnet den Rest auf Ammoniak nach Nr. 12 der Tabellen.

Sehr kleine Mengen Ammoniak können nicht mit Sicherheit alkalimetrisch bestimmt werden, da die normalen Flüssigkeiten zu concentrirt sind. Man bedient sich dazu der Bestimmung durch Silber, welche später beschrieben werden wird.

Alkalische Erden.

§. 24.

Die alkalischen Erden im reinen und kohlensauren Zustande werden am besten mit normaler Salpetersäure bestimmt, weil diese Säure mit ihnen lösliche Salze bildet. Die reinen alkalischen Erden in wässeriger Lösung, wie Kalkwasser, Barytwasser, werden einfach mit rother Lackmustinctur und normaler Salpetersäure versetzt, bis der einfallende Tropfen nicht mehr sichtbar ist. Man beendigt den Versuch in einer Operation. Dagegen können die kohlensauren Verbindungen derselben Erden nicht mit einer eben genügenden Menge Säure gelöst werden, sondern sie be-

dürfen eines merkbaren Ueberschusses, besonders bei krystallisirten und zerriebenen Substanzen, und man muss mit einer Restanalyse endigen. Wenn die Salpetersäure auf reines kohlensaures Natron richtig gestellt ist, so ist sie auch zu diesen Versuchen anwendbar, und die Resultate sind so richtig, als das Atomgewicht zu einander richtig bestimmt ist.

In neuerer Zeit hat Herr Dr. Pincus*) in Insterburg den kohlensauren Kalk als Grundlage der Alkalimetrie vorgeschlagen, und dies mit so gewichtigen Gründen unterstützt, dass man dem Vorschlag seinen Beifall nicht versagen kann. Da zur Bestimmung der Erden gerade eine auf kohlensauren Kalk gestellte Salpetersäure sehr angenehm ist, so ist hier der Platz, diesen Vorschlag zu prüfen. Halb hatte ich diesen Weg schon in der ersten Auflage dieses Werkes eingeschlagen, indem ich die kohlensaure Baryterde zur Controle und implicite auch zur Grundlage einer titrirten Säure für alkalische Erden angenommen. Ich hatte den kohlensauren Baryt seines grösseren Atomgewichts wegen angenommen, gebe aber jetzt den Gründen des Herrn Pincus für den kohlensauren Kalk den Vorzug. Der kohlensaure Kalk, sowohl im gefällten Zustande, als auch als Pulver von isländischem Kalkspath, löst sich in normaler Salpetersäure leichter auf, als kohlensaurer Baryt. Sein Atomgewicht = 50 lässt manche Berechnungen ohne Weiteres in Gedanken ausführen, während das mit einem Decimalbruch behaftete Atomgewicht des Baryts dies nicht thut. Gegen kohlensaures Natron hat der kohlensaure Kalk den Vorzug, dass er sicherer wasserfrei darzustellen ist und mit grosser Ruhe äusserst scharf abgewogen werden kann. Das kohlensaure Natron muss vor jedem Versuche geglüht werden, und kann nicht so gut offen in einer beliebigen Menge abgewogen werden, weil es mit zu grosser Begierde Wasser aus der Luft aufnimmt. 1 Grm. gefällter und eben getrockneter kohlensaurer Kalk hat, auf der Wage frei stehen gelassen, binnen einer Stunde nur $^2/_3$ Milligramm an Gewicht zugenommen, so dass man die Gewichtszunahme während der Abwägung als Null ansehen kann. Man bedarf zur Analyse einer auf kohlensauren Kalk gestellten Normalsalpetersäure und eines gleichwerthigen Aetzkalis oder Ammoniaks. Annähernd stellt man zuerst die Salpetersäure auf eine normale Lösung von kohlensaurem Natron, weil dies mit abgemessenen Mengen Flüssigkeit geschehen kann und nicht so viele einzelne Wägungen erfordert. Die letzte Schärfe giebt man dann mit kohlensaurem Kalk, indem man die Flüssigkeit in dem Mischcylinder nach dem Resultat der Probe stellt, oder nur den constanten Factor derselben sucht.

Als kohlensauren Kalk schlägt Dr. Pincus den isländischen Kalkspath in grob gepulverter Form vor, wahrscheinlich um ihm keine hygroskopische Eigenschaft durch grosse Flächen zu geben. Durch ein feines Messingsieb kann man ein gleichförmiges Korn erreichen. Ebenso

*) Agriculturchemische und chemische Untersuchungen von Dr. Pincus. Gumbinnen bei Krauseneck 1859, Seite 108.

kann man sich auch des gefällten kohlensauren Kalkes bedienen, den man in folgender Art bereitet:

Man löse krystallisirtes eisenfreies Chlorcalcium in Wasser auf, filtrire nöthigenfalls, erhitze die Flüssigkeit und fälle mit einer klaren Lösung von kohlensaurem Ammoniak, die man noch mit ätzendem versetzt hat. Sobald die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt, erhitze man bis zum Kochen und lasse das Ganze heiss längere Zeit stehen. Der kohlensaure Kalk nimmt eine dichtere Form an und lässt sich leichter auswaschen. Man filtrire, bedecke den Niederschlag mit Filtrirpapier und wasche mit heissem destillirten Wasser aus, bis die abfliessende Flüssigkeit nicht mehr mit Silber auf Chlor reagirt. Man trockne den Niederschlag, erhitze ihn stark in einer Porzellanschale und fülle ihn in ein Glas ein, welches mit einem Korke, worin ein Chlorcalciumrohr steckt, geschlossen wird. So hält man jahrelang einen ganz gleichen wasserleeren reinen kohlensauren Kalk. Mit diesem Präparate bestimmt man nun den constanten Factor der Salpetersäure, um sie auf normal zu reduciren. Da man zuletzt mit einer gekochten Flüssigkeit zu thun hat, welche freie Säure enthält, also keine Kohlensäure, so ist der Farbenübergang durch kohlensäurefreies Aetzkali aus Roth in Blau oder Violett sehr bestimmt.

Zunächst kommt es uns bei der Beurtheilung einer neuen Methode auf die Gleichheit der einzelnen Resultate an. Dieselbe ist sehr befriedigend. Sodann hätten wir die Uebereinstimmung mit der ältern, auf kohlensaures Natron gegründeten Methode zu prüfen. Für eine vorhandene Salpetersäure mit gleichwerthigem Kali wurde der constante Factor gesucht.

	Angewandte Menge.	Verbrauchte CC. Säure.	Im System.	Constanter Factor.
Kohlensaures Natron	3,210 Grm.	60,7	60,56	0,9977
„	2,180	41,2	41,13	0,998
Kohlensaurer Kalk	1	20,03	20	0,996
„	1	20,03	20	0,996

Die Unterschiede sind nicht grösser, als sie häufig bei Wiederholung derselben Arbeit vorkommen. Man sieht, dass man mit kohlensaurem Kalk ohne vorherige Glühung eine ebenso scharfe Titrestellung erhält, als sie mit kohlensaurem Natron nur nach einer vollständigen Durchglühung möglich ist, und dies ist schon ein Gewinn. Die Sodafabriken werden sich wohl immer des kohlensauren Natrons zu bedienen fortfahren, dagegen die chemischen Laboratorien, die Agriculturversuchsstationen mit gutem Erfolge auch den kohlensauren Kalk anwenden.

§. 25.

K a l k.

Substanz.	Formel.	Atom-gewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalsäure ist gleich
14. Calcium . . .	Ca	20	2 Grm.	0,020 Grm.
15. Kalk	Ca O	28	2,8	0,028
16. Kohlensaurer Kalk	$CaO + CO_2$	50	5	0,050
17. Chlorcalcium .	Ca Cl	55,46	5,546	0,05546
18. Krystallisirtes Chlorcalcium .	$CaCl + 6HO$	109,46	10,946	0,10946
19. Schwefelsaurer Kalk	$CaO + SO_3$	68	6,8	0,068
20. Gyps	$CaO + SO_3 + 2HO$	86	8,6	0,086
21. Salpetersaurer Kalk	$CaO + NO_5$	82	8,2	0,082

Die Anwendbarkeit einer nach kohlensaurem Kalk gestellten Salpetersäure zur Bestimmung von reinem und kohlensaurem Kalk ist von selbst einleuchtend. Es durfte hier nur die Gleichheit verschiedener Bestimmungen derselben Menge und ihre Richtigkeit im System nachgewiesen werden. Beides ist im vorigen Paragraphen geschehen.

§. 26.

B a r y t.

Substanz.	Formel.	Atom-gewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalsäure ist gleich
22. Baryum . . .	Ba	68,59	6,859 Grm.	0,06859 Grm.
23. Baryt	Ba O	76,59	7,659	0,07659
24. Barythydrat .	$BaO + HO$	85,59	8,559	0,08559
25. Barytkrystalle	$BaO + 9HO$	157,59	15,759	0,15759
26. Kohlens. Baryt	$BaO + CO_2$	98,59	9,859	0,09859
27. Chlorbaryum .	Ba Cl	104,05	10,405	0,10405
28. Salpeters. Baryt	$BaO + NO_5$	130,59	13,059	0,13059

Reiner und kohlensaurer Baryt werden mit gemessener Normalsalpetersäure gekocht, bis vollständige Lösung eingetreten ist; dann wird neutrales schwefelsaures Kali oder Natron und Lackmustinctur zugesetzt, und mit Normalkali der Ueberschuss der Säure bestimmt. Durch den Zusatz von neutralem schwefelsauren Kali oder Natron wird in der Neutralität nichts geändert, dagegen die Reaction ganz unter löslichen und gelöst bleibenden Stoffen beendigt. Der Niederschlag von schwefelsaurem Baryt verhindert nicht das Erkennen des Endes der Erscheinung. Die Zahlen sind im System richtig.

Strontian. §. 27.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalsäure ist gleich
29. Strontium . .	Sr	43,67	4,367 Grm.	0,04367 Grm.
30. Strontian . .	SrO	51,67	5,167	0,05167
31. Kohlensaurer Strontian . .	$SrO + CO_2$	73,67	7,367	0,07367
32. Chlorstrontium	SrCl	79,13	7,913	0,07913
33. Salpetersaurer Strontian . .	$SrO + NO_5$	105,67	10,567	0,10567

Wird wie Kalk und Baryt bestimmt nach Anleitung der beiden vorangehenden Paragraphen.

Rohrzucker.

§. 28. Dr. Grouven hat die Löslichkeit des Kalkes in einer Zuckerlösung als Princip der Bestimmung angewendet. Leider ist diese Löslichkeit verschieden je nach der Concentration der ganzen Flüssigkeit, wodurch ungleiche Resultate hervorkommen, je nachdem man mehr oder weniger Wasser bei gleicher Zuckermenge in der Lösung hat. Es wäre sonst die alkalimetrische Bestimmung des Kalkes durch Säure eine sehr leichte und sichere Arbeit. Vielleicht, dass durch Tabellen dem Verfahren eine grössere Sicherheit gegeben werden könnte, die es in dem jetzigen Zustande noch nicht gewährt.

§. 29. Salpetersäure.

Die folgende Bestimmung der Salpetersäure ist wesentlich eine alkalimetrische, da eine der Salpetersäure äquivalente Menge Ammoniak bestimmt wird.

Martin*) hat eine Bestimmung der Salpetersäure auf ihre Umwandlung in ein Aequivalent Ammoniak gegründet. Die Thatsache, dass Salpetersäure, mit Schwefel- oder Salzsäure gemischt, durch metallisches Zink in Ammoniak übergehe, war schon früher bekannt (s. Gmelin, I. 828). Wird Zink in ein Gemenge beider Säuren gebracht, so findet keine Gasentwickelung statt, und die Umwandlung der Salpetersäure in Ammoniak geht vor sich. Der im Zustande des Entstehens auftretende Wasserstoff verbindet sich mit dem Sauerstoff der Stickstoffverbindung, die von Salpetersäure allein erzeugt werden würde.

Es ist bekannt, dass metallisches Zink mit verdünnter Salpetersäure Stickoxydulgas entwickelt, und lässt man 1 At. Stickoxydulgas mit 4 At. Wasserstoff in Wechselwirkung treten, so kann sich Wasser und Ammoniak bilden:

$$NO + 4H = NH_3 + HO.$$

Indem allmälig sämmtliche Salpetersäure an das Zink tritt, wird sie Aequivalent für Aequivalent in Ammoniak verwandelt. Sobald dies vollständig geschehen ist, stellt sich Wasserstoffentwickelung am Zink ein, die man eine Zeit lang duldet. Es bliebe nun noch eine maassanalytische Bestimmung des Ammoniaks vorzunehmen übrig. Dies kann aber in der Chlorzink und Salzsäure haltigen Flüssigkeit nicht ohne eine Destillation stattfinden, und dies ist der Umstand, der diese Methode weniger empfehlungswerth macht. Eine Destillation oder Entwickelung eines Gases ist eine Operation, welche leicht zu Verlusten führt. Will man die Operation ausführen, so würde man am besten in reiner Salzsäure das Ammoniak auffangen, im Wasserbade zur Trockne abdampfen und in dem Rückstande den Chlorgehalt mit chromsaurem Kali und Silberlösung bestimmen. Natürlich könnte man auch in überschüssiger Normalsäure auffangen und den Rest der Säure durch titrirtes Alkali bestimmen. In diesem Falle würde man sich des zur Entwickelung des Ammoniaks S. 80 empfohlenen Apparates und Verfahrens bedienen. Die Zersetzung der salpetersauren Verbindung mit Zink und Schwefelsäure würde man gleich in der kleineren Flasche vornehmen, und bei geschehener Umbildung in Ammoniak und beginnender Wasserstoffgasentwickelung das Alkali zusetzen und die Destillation nach der gegebenen Anleitung einleiten.

---

*) Compt. rend. T. XXXVII, p. 947; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 61, S. 247.

Kohlensäure. §. 30.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalsäure ist gleich
34. Kohlenstoff. .	C	6	0,6 Grm.	0,006 Grm.
35. Kohlensäure .	CO_2	22	2,2	0,022

a. Im gebundenen Zustande.

Die Kohlensäure wird nicht direct, sondern die mit ihr verbundenen Mengen von Basen alkalimetrisch gemessen. Am besten eignen sich zu diesen Basen Kalk oder Baryterde, da sie mit ihnen im festen Zustande nur die eine neutrale Verbindung eingeht.

Es kommt also darauf an, die vorhandene Kohlensäure in kohlensauren Kalk oder Baryt überzuführen. Dies geschieht in den einzelnen Fällen verschieden, immer aber sehr leicht und sicher. Ist die Kohlensäure in löslicher Verbindung mit Alkalien, so werden diese durch eine Lösung von Chlorbaryum oder Chlorcalcium zersetzt, und sind die Alkalien doppelt kohlensauer, oder nur zum Theil, so setzt man beiden Ammoniak zu. Da das Ammoniak selbst leicht etwas Kohlensäure enthält, so lässt man dieses Gemenge aus Chlorbaryum oder Chlorcalcium und Ammoniak warm werden und absetzen oder filtrirt es in eine Flasche, die mit einer offenen Kalkröhre verschlossen ist (siehe Fig. 63, S. 65).

Wenn die Alkalien einfach kohlensaure sind, so ist die alkalimetrische Bestimmung auch direct eine Kohlensäurebestimmung, gerade so, wie in der Fresenius-Will'schen Methode die Bestimmung der Kohlensäure auch eine Bestimmung des damit verbundenen Alkalis ist. Ich werde unten zeigen, dass auch in meiner Methode die Bestimmungen des Alkalis und der Kohlensäure ganz gleiche Resultate liefern.

Um nun die Methode selbst zu prüfen und zu begründen, wurden folgende Versuche angestellt:

1 Grm. stark erhitztes chemisch reines kohlensaures Natron wurde mit Lackmustinctur versetzt und erhielt 24 CC. Normalsalpetersäure, rückwärts 5,1 CC. Normalkali. Es sind also verbraucht 18,9 CC. Normalsalpetersäure. Bei drei Repetitionen wurden erhalten 18,89 CC.

Berechnen wir die letzte Zahl auf kohlensaures Natron, so erhalten wir **1,001** Grm. statt 1 Grm., und berechnen wir dieselbe auf Kohlensäure, indem wir sie mit 0,022 multipliciren, so erhalten wir 0,41558 Grm. = 41,558 Proc. Kohlensäure. Nach den Atomgewichten berechnet, sind darin 41,51 Proc. Kohlensäure enthalten. Dies ist jedoch nur eine Be-

rechnung der Kohlensäure, welche sich auf die bekannte Neutralität des angewendeten Salzes gründet. Es wurde deshalb ferner

1 Grm. desselben trockenen kohlensauren Natrons in Wasser gelöst, mit einem Ueberschuss von gelöstem Chlorbaryum gefällt, der Niederschlag auf einem Filtrum ausgewaschen und mit dem Filtrum in die Flasche, worin gefällt wurde, zurückgebracht. Nachdem Lackmustinctur zugesetzt war, wurde Normalsalpetersäure zugesetzt, und zwar 24,5 CC. Die Lösung geschah vollständig und das Filtrum schwamm in Stücken in der klaren, rothen Lösung herum. Es wurde nun mit Normalkali rückwärts titrirt und 5,7 CC. desselben gebraucht. Es sind demnach 18,8 CC. Normalsalpetersäure gesättigt worden. Diese mit 0,022 multiplicirt, geben 0,4136 Grm. Kohlensäure = 41,36 Proc. Die Berechnung verlangt 41,51 Proc.

2 Grm. desselben kohlensauren Natrons erhielten aus einer Pipette 50 CC. Normalsalpetersäure und 12,4 CC. Normalkali; es sind also verbraucht 37,6 CC. Normalsalpetersäure = 1,9928 Grm. kohlensauren Natrons, statt 2 Grm.

2 Grm. desselben kohlensauren Natrons mit Chlorbaryum und Ammoniak gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, bis rothes Lackmuspapier von den abfallenden Tropfen nicht mehr blau wurde, und mit dem Filtrum wie oben behandelt, erhielten 50 CC. Normalsalpetersäure und dagegen 12,4 CC. Normalkali; ebenso 50,5 CC. Säure und 12,9 CC. Normalkali. In beiden Fällen sind also hier 37,6 CC. wie im vorhergehenden Versuche erhalten worden. Multipliciren wir diese Zahl mit 0,022, so erhalten wir an Kohlensäure 0,8272 Grm. = 41,36 Proc. Berechnung 41,51 Proc.

Man wird die Bedeutung des Versuches nicht verkennen. Durch das Fällen des kohlensauren Alkalis mit Chlorbaryum oder Chlorcalcium ist die Alkalität ganz auf den Baryt oder Kalk übergegangen. Die filtrirte Flüssigkeit, welche Chlornatrium und Chlorbaryum enthält, ist nothwendig ganz neutral, so wie sie sich auch erwiesen hat. Lackmustinctur blieb damit blau, ein Tropfen Probesäure machte Alles hellroth. Der Niederschlag kann als unlöslicher Körper keine andere alkalische Baryt- oder Kalkverbindung als kohlensauren Baryt oder Kalk enthalten, indem Aetzbaryt und Kalk löslich sind, wenn bis zum Aufhören der alkalischen Reaction im Filtrat ausgewaschen wird und alle anderen unlöslichen Baryt- und Kalkverbindungen neutral sind. Es ist demnach die Menge des kohlensauren Baryts und Kalks ein genaues Maass der Kohlensäure. Als solchen hat man ihn auch schon in der gewöhnlichen Analyse angewendet, nur haben wir ihn hier nicht zu trocknen, das Filtrum zu verbrennen und nach dem Glühen zu wägen, sondern wir wägen ihn mit der Bürette. Die Schärfe dieser Wägung steht der der feinsten Wage nicht nach, abgesehen davon, dass man nicht in der Lage ist, für Filterasche, hygroskopischen Zustand des Platintiegels, mögliche Zersetzung des Niederschlags durch Glühen, Mehrgewicht durch unvollständiges Auswaschen Fehler zu machen.

Es ist wesentlich, aus dem kohlensauren Baryt oder Kalk durch die überschüssige Normalsalpetersäure sämmtliche Kohlensäure durch Erhitzen und Aussaugen zu entfernen, da in einem mit kohlensaurem Gase gefüllten Glase die schon blaue Flüssigkeit des Gemenges durch Umschütteln wieder in Violett übergeht. Es werden dann mehrere Tropfen Normalkali zu viel gebraucht.

Da die Grundlage einer Methode immer durch den bekannten Gehalt reiner Stoffe gewonnen wird, so habe ich auch noch reines kohlensaures Kali hineingezogen.

1 Grm. scharf getrocknetes kohlensaures Kali erhielt 18 CC. Normalsalpetersäure und 3,5 CC. Normalkali. Es sind also 14,5 CC. Normalsalpetersäure gesättigt worden. Diese multiplicirt mit 0,06911, geben 1,002095 Grm. statt 1 Grm.

1 Grm. desselben kohlensauren Kalis mit Chlorbaryum gefällt und der Niederschlag wie oben behandelt, erhielt 18 CC. Normalsalpetersäure und 3,55 CC. Normalkali. Es sind also verbraucht 14,45 CC. Säure. Diese multiplicirt mit 0,022, geben 0,3179 Grm. = 31,79 Proc. Die Berechnung verlangt 31,83 Proc.

Eine bessere Uebereinstimmung konnte nicht erwartet werden. In allen diesen Fällen zeigte der gefällte kohlensaure Baryt eine ganz gleiche Alkalität, wie das kohlensaure Alkali selbst, aus welchem er entstanden war.

Statt des Chlorbaryums nahm man auf 1 Grm. trockenes kohlensaures Kali eine Lösung von krystallisirtem Chlorcalcium. Der Niederschlag, ausgewaschen, erhielt 18 CC. Normalsalpetersäure und 3,5 CC. Normalkali = 14,5 CC. Normalsalpetersäure, genau wie im vorletzten und sehr nahe wie im letzten Versuche.

Es ist demnach in der Wirksamkeit ganz gleich, ob man das kohlensaure Salz mit einem Baryt- oder Kalksalz fällt. Hat man doppelt kohlensaures Alkali, so setzt man demselben eine ammoniakhaltige Lösung von Chlorbaryum im Ueberschuss zu. Die ablaufende Flüssigkeit muss man mit der Fällungsflüssigkeit prüfen, ob sie keinen Niederschlag mehr giebt. Man süsst heiss und rasch aus, indem man den Luftzutritt mit einer Glasscheibe möglichst abhält, und titrirt den Niederschlag sammt dem Filtrum in der angegebenen Weise.

Als Beispiel folge hier die vollständige Analyse des doppelt kohlensauren Natrons.

2 Grm. schön krystallisirtes doppelt kohlensaures Natron wurden, nachdem sie mit Lackmustinctur versetzt waren, mit 26 CC. Normalsalpetersäure versetzt, erhitzt und die Kohlensäure ausgeblasen. Es wurden 2,3 CC. Normalkali zum Hervortreten der violetten Farbe erfordert = 23,7 CC. Normalsalpetersäure. Eine Repetition gab 26,5 CC. Säure und 2,8 CC. Natron, also ebenfalls 23,7 CC. Diese mit dem tausendsten Theile des Atomgewichts des Natrons = 0,031 multiplicirt, geben 0,7347 Grm. = 36,73 Proc. Natron.

2 Grm. desselben Salzes mit Ammoniak gelöst und mit Chlorcalcium statt des Chlorbaryums versetzt, erhitzt und heiss filtrirt, dann der Niederschlag sammt dem Filtrum mit Normalsalpetersäure titrirt, erhielten 50 CC. Salpetersäure, und nach dem Erhitzen und Vertreiben der Kohlensäure 3,2 CC. Probenatron. Es sind also 46,8 CC. Normalsalpetersäure gesättigt worden. Diese mit 0,022 (dem tausendsten Theil von 22, dem Atomgewicht der Kohlensäure) multiplicirt, geben 1,0296 Grm. Kohlensäure in 2 Grm. Salz = 51,48 Proc.

Die Titrirung des Natrons erforderte 23,7 CC. Probeflüssigkeit, die des kohlensauren Kalks, der aus der Kohlensäure des Salzes entstanden war, forderte 46,8 CC. Aus dem blossen Anblick dieser Zahlen ergiebt sich deutlich, dass die Kohlensäure zu 2 Atomen vorhanden ist, weil alle Normalflüssigkeiten gleich stark sind und ein Atom im Litre enthalten. Das doppelt kohlensaure Natron sättigt nur ein Aequivalent Salpeter- oder Kleesäure, der daraus entstandene kohlensaure Kalk sättigt aber so oft sein Aequivalent derselben Säure, als Atome Kohlensäure vorhanden waren, um ihn zu fällen. Die Analyse hat uns demnach gegeben:

	gefunden	berechnet
Natron . .	36,73	36,90
Kohlensäure .	51,48	52,38
Wasser . .	11,79	10,72.

Zur Controle wurden 2 Grm. desselben Salzes im Platintiegel geglüht und der Gewichtsverlust bestimmt. Er betrug 0,745 Grm. Nehmen wir die Hälfte der Kohlensäure mit 26,44 und dazu das Wasser mit 10,22, so erhalten wir einen muthmaasslichen Glühverlust von 36,66 Proc. Der Versuch gab 37,25 Proc.

Die Frage, ob man bei diesen Versuchen vorzugsweise Chlorbaryum oder Chlorcalcium wählen solle, erfordert einige Erörterungen. Betrachten wir die Löslichkeitsverhältnisse beider kohlensaurer Salze, so ist der kohlensaure Baryt, nach Fresenius (Anleitung zur quantit. chem. Analyse, 3. Aufl. S. 566; 4. Aufl. S. 753), in reinem kalten Wasser in 14137 Theilen löslich, der kohlensaure Kalk in 10601 Theilen. Von ammoniakhaltigem Wasser erfordert der kohlensaure Baryt 141000 Theile, der kohlensaure Kalk 65246 Theile. Es erscheint demnach der kohlensaure Baryt schwerer löslich. Dagegen nimmt der kohlensaure Baryt ein mehr als sechsfach grösseres Volum als der kohlensaure Kalk ein, und verstopft das Filtrum sehr dicht, wodurch die Filtration langsam geht. Es muss dann zuletzt doch weit mehr Wasser aufgegossen werden, wodurch die geringere Löslichkeit mehr wie aufgewogen wird. Die Länge der Operation des Filtrirens giebt bei dem Barytsalze Veranlassung zu Fällung von kohlensaurem Baryt durch atmosphärische Kohlensäure. Dagegen bildet sich der kohlensaure Kalk bei heisser Fällung sogleich zu Arragonitkrystallen (G. Rose), setzt sich sehr leicht ab und lässt sich bei gutem Filtrirpapier ohne abzusetzen aufgiessen und vollständig auswaschen. Durch das Auswaschen muss nothwendig das freie Ammoniak entfernt werden, weil es

alkalische Eigenschaften besitzt, dagegen kommt es nicht darauf an, ob Reste neutraler Salze in dem feuchten Niederschlage zurückbleiben. Das sonst so widrige Haften des kohlensauren Kalks an den Gefässen ist hier ohne alle Bedeutung, da die Auflösung in demselben Gefässe geschieht, wobei sich alle Theilchen von selbst lösen.

Die Entfernung des Ammoniaks wird durch dieselben Erscheinungen erkannt, wodurch auch nachher die alkalische Beschaffenheit des kohlensauren Erdsalzes gemessen wird, nämlich durch die Wirkung auf das Pflanzenpigment, und deshalb kann man mit Auswaschen aufhören, sobald die alkalische Reaction des ablaufenden Wassers verschwunden ist. Die Chlorreaction des auszuwaschenden Kochsalzes dauert aber noch viel länger, wodurch bei der gewöhnlichen Gewichtsanalyse das Auswaschen eine andere Bedeutung hat.

Der kohlensaure Baryt, welcher beim Wägen durch sein hohes Atomgewicht sehr willkommen ist, hat vor dem kohlensauren Kalk beim Titriren keinen Vorzug. Die Wirkung äquivalenter Mengen, und wären sie im Gewichte noch so verschieden, ist absolut gleich, und das kleine Volum ist uns eben so willkommen, wie dem abwägenden Chemiker das hohe Atomgewicht.

Es folge hier noch die Analyse des doppelt kohlensauren Kalis, welches wegen seiner plattenförmigen Krystalle leichter Mutterlauge einschliesst und deshalb zu kleine Zahlen giebt.

2 Grm. krystallisirtes doppelt kohlensaures Kali = 19,8 CC. Normalsalpetersäure. Diese multiplicirt mit 0,04711, geben 0,9327 Grm. wasserleeres Kali = 46,63 Proc.

2 Grm. desselben Salzes mit Chlorcalcium und Ammoniak gefällt und der Niederschlag vom Filter abgespritzt, mit Normalsalpetersäure titrirt. erforderten 38,9 CC. Diese mit 0,022 multiplicirt, geben 0,8559 Grm. Kohlensäure = 42,79 Proc. Die Zahlen 19,8 und 38,9 zeigen, dass 2 Atome Kohlensäure vorhanden sind. Wir haben also

	gefunden	berechnet
Kali . . .	46,63	47,058
Kohlensäure	42,79	43,951
Wasser . .	10,58	8,991.

Jede Bestimmung der Kohlensäure ohne Entwickelung derselben ist solchen Operationen vorzuziehen, worin die Kohlensäure erst frei gemacht und in einem anderen Gefässe wieder gebunden werden muss. Es sind dabei nämlich leicht Verluste möglich, die man nirgendwo wahrnehmen kann und die sich demnach in dem Resultate als Fehler finden. Gleichwohl giebt es Fälle, worin man zur Entwickelung seine Zuflucht nimmt, wenn nämlich kleine Mengen kohlensaurer Verbindungen mit grösseren Mengen fremder Stoffe vermischt vorkommen, und wenn es wahrscheinlich ist, dass alkalische Stoffe nur theilweise im kohlensauren Zustande vorhanden sind.

Diese Frage kann bei Mörtelanalysen vorkommen, wo bestimmt

werden soll, ein wie grosser Theil des Kalks nach einer gegebenen Zeit in den kohlensauren Zustand übergegangen sei, wie viel sich noch im Zustande des Hydrats darin befinde, ferner wenn man eine unlösliche Kohlensäureverbindung von unbestimmtem Gehalte an Kohlensäure analysiren will, also bei der Analyse des kohlensauren Zinkoxyds, Eisenoxyduls, Kupferoxyds, der kohlensauren Bittererde, des Bleiweisses, kurz aller solcher Verbindungen, welche wechselnde Mengen dieser Säure enthalten.

Bei dieser Analyse ist es erforderlich, dass der ganze Apparat sehr luftdicht schliesse, damit keine Kohlensäure durch die Fugen entweiche, welche in diesem Falle dem Resultate ganz entginge, während bei der Verlustanalyse nur der mitgeführte Wasserdampf den Fehler bilden würde. Es ist dadurch angedeutet, dass der Apparat möglichst einfach sei, wenige extemporale Fugen und Verbindungen habe und bei vollständiger Absorption einen sehr geringen oder gar keinen Druck dem zu entwickelnden Gase darbiete, damit es kein Bestreben habe, zu entweichen und nur dem vorgeschriebenen Wege der Absorption folge. Es sind zu diesem Zwecke zwei verschiedene Apparate construirt, welche beide dem Zwecke sehr gut entsprechen und sehr übereinstimmende und genaue Resultate geben. Der erste Apparat stellt dem Gase einen schwachen Druck entgegen, der zweite gar keinen.

Der erste Absorptionsapparat ist in Fig. 67 a. abgebildet. Eine in einen stumpfen Winkel gebogene, ziemlich weite Glasröhre *a* ist auf der

Fig. 67 b.

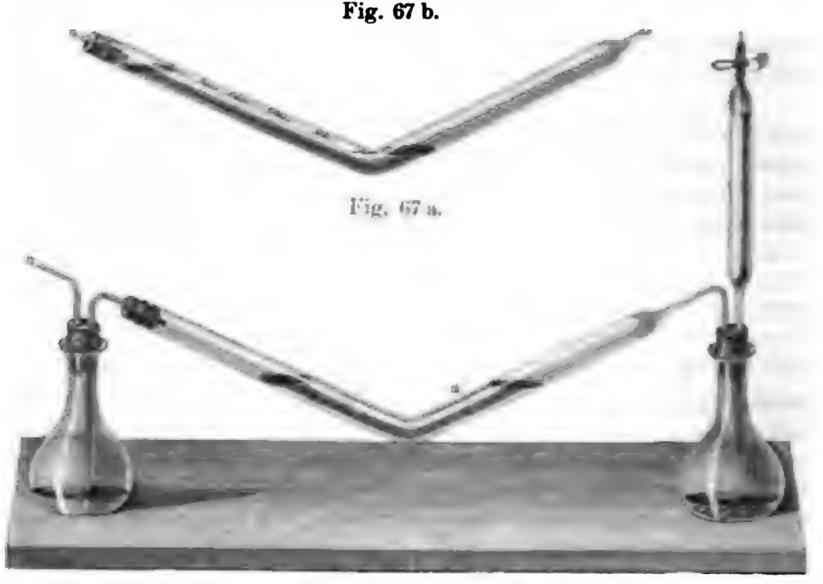


Fig. 67 a.

Kohlensäurebestimmung.

einen Seite, um Verbindungen zu vermeiden, in ein dünnes gebogenes Ende ausgezogen, mit dessen absteigendem Theile sie durch den Kork

der Entwickelungsflasche *b* geht. Diese enthält die zu analysirende Substanz in genau gewogener Menge. Durch den Kork dieser Flasche geht das spitze, offene Ende einer Glasröhre, welche die entwickelnde Säure enthält. Das obere, ausgezogene Ende ist mit einer Kautschukröhre versehen und diese mit einem Quetschhahn geschlossen. Man taucht das untere Ende dieser Röhre in ein Gefäss, welches eine aus gleichen Volumen roher Salzsäure und Wasser gemischte Säure enthält, drückt den Quetschhahn auf und saugt an dem oberen Ende diese Röhre voll Säure. Darauf lässt man den Quetschhahn los, dessen Druck das Ausfliessen der Säure nun verhindert. Wenn man nun den letzten etwa noch anhängenden Tropfen Säure mit Papier weggenommen hat, setzt man den benetzten Stopfen fest auf die Entwickelungsflasche *b*.

Die Röhre *a* ist bis zur Hälfte ihrer Höhe mit einem kohlensäurefreien Ammoniak gefüllt. Man prüft dies Ammoniak, indem man es mit etwas Kalkwasser oder Chlorcalcium versetzt und dann zum Kochen erhitzt, wobei es ganz klar bleiben muss. Sollte es trübe werden, so vermischt man eine grössere Menge des Ammoniaks mit etwas Chlorcalcium, erhitzt bei mässigem Verschlusse bis zum Trübwerden und lässt dann absetzen. Das Chlorcalcium muss von jeder Beimengung von Chlormagnesium frei sein, worauf man es vorher mit Kalkwasser zu prüfen hat.

Ich ziehe es vor, das Ammoniak ohne Zusatz von Kalksalz vorzulegen, weil man dann die Röhre *a* mit Wasser reinspülen kann, was nicht der Fall ist, wenn sich in derselben kohlensaurer Kalk, welcher festhaftet, gebildet hat.

Die vorgelegte Flasche *c* enthält noch einmal Ammoniak oder Barytwasser, um etwa entgangene Kohlensäure festzuhalten. Bei vorsichtiger Entwickelung hat sie zwar eine Trübung mit Chlorcalcium gegeben, jedoch eine sehr schwache.

Sobald der Apparat so zusammengesetzt ist und man den Stopfen von *b* noch einmal festgesetzt und aussen mit Wasser bespritzt hat, lässt man die Salzsäure durch leises Drücken des Quetschhahns tropfenweise zu der kohlensauren Verbindung laufen. Dieser setze man vorher etwas Lackmustinctur zu, um der Uebersättigung mit Säure aus dem Augenschein sicher zu sein. Sobald das kohlensaure Gas sich reichlicher entwickelt, sinkt die Flüssigkeit in dem der Entwickelungsflasche nächsten Schenkel der Absorptionsröhre und steigt im anderen (Fig. 67 b), und wenn die Oberfläche das Knie erreicht, steigen die Gasblasen langsam an der schiefen Fläche der Glasröhre in die Höhe. Auf diesem Wege sieht man sie deutlich kleiner werden, wenngleich niemals ganz verschwinden. Jeder Schenkel der Absorptionsröhre fasst die ganze Menge der Flüssigkeit; es kann deshalb keine Absorptionsflüssigkeit in die Entwickelungsflasche *b* gelangen. Sollte es aber doch geschehen, so lässt man mehr Säure in *b* fliessen und treibt die etwa zurückgetretene Kohlensäure wieder aus. Ob etwas aus *c* in *a* übertritt, ist gleichgültig, da der Inhalt beider doch nachher gemischt wird.

Die Flasche *b* hat mit Absicht keine sogenannte Sicherheitsröhre erhalten. Als dritte Oeffnung verdirbt sie den Kork zu sehr und macht leicht undicht; das Zurücksteigen der Flüssigkeit aus *a* in *b* kann, wie eben gezeigt wurde, schon durch die Gestalt von *a* nicht geschehen, und ein Ansaugen an der Röhre von *c* kann wegen des Ammoniaks an sich nicht geschehen. Es muss also noch das in der Flasche *b* in Flüssigkeit und Luft enthaltene kohlensaure Gas in die lange Röhre getrieben werden. Man klemmt die Röhre *a* in einen Retortenhalter, dass beide Flaschen, *b* und *c*, frei in der Luft schweben. Unter *b* bringt man jetzt eine Weingeistflamme, erhitzt zum Kochen und hält dasselbe eine Zeit lang an. Dann sauge man bei geöffnetem Quetschhahn langsam an der Flasche *c* durch eine mit Kohlenstückchen gefüllte Röhre, um alle Kohlensäure in die Absorptionsröhre überzuführen.

Die Flüssigkeit in der Röhre *a* enthält den ganzen Gehalt der Kohlensäure im gebundenen Zustande. Man löst nun die Absorptionsröhre von allen Theilen ab und lässt die Flüssigkeit durch das dünne Ende in eine Kochflasche laufen, indem man in das weite Ende einen Strahl gekochten destillirten Wassers hineintreibt; den Inhalt der Flasche *c* giesst und spült man in dieselbe Kochflasche. Man setzt dem Ammoniak eine Lösung von Chlorcalcium zu.

Seltsamer Weise entsteht hierbei nicht immer ein Niederschlag, besonders nicht, wenn die Absorptionsflüssigkeit kalt geblieben ist. Sogar löst sich die beim ersten Zugiessen des Chlorcalciums zuweilen entstehende schwache Trübung wieder vollständig auf. Wenn man aber die Kochflasche lose bedeckt auf eine Weingeistflamme setzt, so entstehen am Boden weisse, trübe Wolken, welche sich mit der zunehmenden Hitze vermehren und sich, wenn die Flüssigkeit einmal gekocht hat, rein absetzen. War die Flüssigkeit nicht genug erhitzt, so giebt sie nach dem Filtriren durch ferneres Erhitzen neue Niederschläge, oft nach zwei- bis dreimaligem Filtriren. Es ist deshalb am sichersten, die Flüssigkeit bis zum sichtbaren Kochen zu erhitzen. Dieses fand bei 77° R. wegen des Ammoniakgehalts statt. Eine einmal zum Kochen erhitzte Flüssigkeit hat sich nachher niemals wieder getrübt.

Leitet man in gleicher Weise kohlensaures Gas in eine Lösung von Chlorcalcium in Ammoniak, so trübt sich die Flüssigkeit ebenfalls nicht sogleich, und oft nicht nach längerer Zeit; durch Erwärmung tritt aber sogleich Fällung ein. Leitet man das Gas in eine erhitzte Lösung von Chlorcalcium und Ammoniak, so tritt sogleich Fällung des kohlensauren Kalks ein. In welcher Art hier Kohlensäure, Kalk und Ammoniak gleichzeitig in Lösung sind, ist nach gewöhnlichen chemischen Ansichten nicht zu begreifen, wenn man annimmt, dass kohlensaures Gas, zu flüssigem Ammoniak geleitet, damit sogleich kohlensaures Ammoniumoxyd gebe. Dieses Salz muss aber mit Chlorcalcium unter allen Umständen kohlensauren Kalk niederschlagen, und dies geschieht auch, wenn man gelöstes kohlensaures Ammoniak damit zusammenbringt.

Man kann diese Erscheinung verschieden erklären. Entweder nimmt man an, dass sich selbst unter Wasser wasserleeres kohlensaures Ammoniak bildet, welches erst durch Aufnahme von Wasser in der Wärme in ein gewöhnliches Ammoniumoxyd übergeht; oder man betrachtet die Verbindung als carbaminsaures Ammoniumoxyd, $2(NH_3 + CO_2) = NH_4O + \frac{CO}{NH_2} + CO_2$. Hier wäre in einem Atom Kohlensäure ein Atom Sauerstoff durch Amid vertreten (s. Handwörterbuch der Chemie I. Supplem. S. 157; Otto-Graham, 2. Bds. 2. Abth. S. 350). Allein diese Ansicht erklärt die Erscheinung auch nicht, denn die Formel zeigt einen Gehalt an gemeinem kohlensauren Ammoniumoxydsalz, welches Chlorcalcium wenigstens zum Theil fällen müsste, was aber nicht stattfindet; sodann soll Kohlensäure von einem Körper zersetzt werden, der gar keine Affinität zu Sauerstoff zeigt. Dies ist unwahrscheinlich. Ich betrachte den Körper als eine Verbindung ohne innere Gliederung von der Zusammensetzung CH_3NO_2, welche durch Aufnahme von Wasser in ein gemeines Ammoniumoxydsalz übergeht.

Der zweite Apparat, dessen man sich mit sehr gutem Erfolge bedient und welcher bei einer vollständigen Absorption des kohlensauren Gases demselben gar keinen Druck darbietet, ist in Fig. 68 abgebildet.

Fig. 68.



Kohlensäurebestimmung.

Das Gas wird, wie in Fig. 67, in der Flasche *b* zur rechten Seite durch hinzutröpfelnde Salzsäure entwickelt und geht durch die Glasröhre in die grössere Flasche *a*, welche zur linken Hand gezeichnet ist, über. Diese enthält flüssiges Ammoniak, welches durch die mit groben Glassplittern gefüllte Röhre *c* nach Wegnahme der oberen losen Verschliessung eingegossen wird. Diese Glassplitter bleiben dadurch mit Ammoniak befeuchtet und verschlucken die Reste von kohlensaurem Gase, welches nicht in der Flasche *a* selbst verschluckt worden ist.

Die Arbeit wird in der folgenden Ordnung vorgenommen. Man macht die Flasche *a* mit der Röhre *c* zuerst fertig, füllt die Röhre *d* mit Salzsäure und steckt sie in den Kork. Jetzt bringt man die gewogene Substanz mit etwas Wasser und Lackmustinctur in *b* und setzt den vorher befeuchteten Korkstopfen fest ein. Man lässt nun die Säure zur Substanz und treibt endlich, wie oben beschrieben wurde, durch mehrmaliges Kochen und Ansaugen alle Reste von Kohlensäure aus *b* in *a*. Die Glasröhre taucht in *a* nicht bis in das Ammoniak, sondern endigt etwa ganz nahe darüber. Es ist zweckmässig, das Ammoniak in *a* etwas zu erwärmen, damit der leere Raum der Flasche mit Ammoniakdämpfen gefüllt sei. Bei reichlicher Entwickelung von Kohlensäure sieht man das kohlensaure Ammoniak in Gestalt leichter Nebel in dem Glase *a* entstehen. Diese können nicht entweichen, weil sie jedenfalls die mit wässerigem Ammoniak benetzten Glassplitter passiren müssen.

Nachdem Alles erkaltet ist, nimmt man die Flasche *b* weg und den durchbohrten Kork der Röhre *c*, und spült mit ausgekochtem destillirten Wasser alles an den Glassplittern haftende in die Flasche. Jetzt hebt man sämmtliche Röhren von *a* ab, spritzt das Ende der Entwickelungsröhre mit destillirtem Wasser ab und legt sie zur Seite. In die Flasche *a* giesst man eine Lösung von Chlorcalcium, erhitzt bis zum Kochen, filtrirt und bringt das gut ausgewaschene Filtrum in die gereinigte Flasche *a* zurück, in welcher man den kohlensauren Kalk mit Salpetersäure und Natron titrirt.

Es bleibt nun noch übrig, die Zuverlässigkeit dieser Methode durch Analysen von Körpern von bekannter Zusammensetzung nachzuweisen. Die strengste Probe, welcher man die Methode unterwerfen kann, besteht darin, dass man eine gewogene Menge kohlensauren Kalk direct mit der Salpetersäure titrire, dann eine gleiche Menge kohlensauren Kalk im Apparate zersetze und die Kohlensäure wieder in kohlensauren Kalk überführe, was durch die Operation von selbst geschieht. Wenn der aus der Kohlensäure gebildete kohlensaure Kalk eben so viel Säure sättigt, als der ursprüngliche kohlensaure Kalk, so ist die Methode richtig.

1 Grm. reiner kohlensaurer Kalk erforderte 20 CC. Normalsalpetersäure.

1 Grm. reiner kohlensaurer Kalk im Apparate Fig. 67 zersetzt und

wiedergebildet, erhielt 23,5 CC. Salpetersäure und 3,4 CC. Normalkali; es sind also 20,1 CC. Salpetersäure verbraucht worden. Zwei Repetitionen gaben die Zahlen 23,8 CC. Säure und 3,8 CC. Natron, und 24,05 CC. Säure gegen 4,05 CC. Natron; also in beiden Fällen 20 CC. Säure.

Derselbe Versuch, im Apparate Fig. 68 wiederholt, gab 21 CC. Säure gegen 1 CC. Natron = 20 CC. verbrauchter Säure. Zur Vergleichung mit der Gewichtsanalyse würde ich ersuchen, aus 1 Grm. kohlensaurem Kalk durch Entwickelung und Wiederverdichtung genau wieder 1 Grm. herzustellen.

Die Absorption ist so vollständig, dass man in vielen Fällen eher einen kleinen Ueberschuss an Kohlensäure, als ein Manco erhält. Dies rührt wahrscheinlich von hinzutretender atmosphärischer Kohlensäure her.

So erhielt ich bei demselben Versuche, wenn er langsamer geführt wurde und die Luft nicht sorgfältig vom Filtrum abgehalten war, die Zahlen 20,35 und 20,5 statt 20. Namentlich wurde das letzte Resultat in einem Falle erhalten, wo die filtrirte Flüssigkeit durch Kochen sich noch einmal trübte und also wieder auf das Filtrum gebracht werden musste. Es war bei diesem Versuche der Niederschlag in vier Gläsern enthalten. Der Versuch wurde zu Ende geführt, um die Wirkung einer übereilten Filtration kennen zu lernen, und sie stellte sich ganz einfach als ein unberechtigter Ueberschuss an Kohlensäure heraus.

b. Im freien Zustande.

Dieselbe lässt man von Barytwasser oder einem Gemenge von Chlorcalcium und Ammoniak absorbiren, kocht, filtrirt und bestimmt die kohlensaure Erde alkalimetrisch wie oben. Kann die Flüssigkeit ausser Kohlensäure noch kohlensaure Alkalien enthalten, so muss man die freie Kohlensäure durch Kochen entwickeln und absorbiren lassen; oder man bestimmt die ganze Kohlensäure einmal durch Fällung, und die gebundene Kohlensäure in einer neuen Menge der gekochten Flüssigkeit alkalimetrisch oder ebenfalls durch Fällung und alkalimetrisch. Will man die freie Kohlensäure neben doppelt kohlensaurem Alkali bestimmen, so kann dies nicht durch Kochen geschehen; man verflüchtigt alsdann die Kohlensäure durch einen Strom von Wasserstoffgas, oder von Luft, die durch eine Kalkröhre von Kohlensäure befreit ist, bei gewöhnlicher Temperatur und Absorption in einem passenden Apparate. Da diese Arbeit insbesondere die Analyse der Mineralwasser betrifft, so gehört sie mehr in den praktischen Theil und wird dort vorkommen.

Die vorstehend beschriebene Methode der Bestimmung der Kohlensäure durch Maassanalyse könnte die Frage hervorrufen, ob es bei der grossen Anzahl von Apparaten, die zu diesem Zwecke erfunden worden sind und angewendet werden, überhaupt noch einer neuen, im Princip ganz verschiedenen Methode bedürfe. Ich will hiermit auf diese Frage eingehen.

In den chemischen Laboratorien werden zwei im Princip verschiedene Methoden der Kohlensäurebestimmung angewendet: erstlich Entwickelung der Kohlensäure durch eine stärkere Säure und Bestimmung

des Gewichtsverlustes bei gehöriger Zurückhaltung der Feuchtigkeit, und zweitens Entwickelung der Kohlensäure und Absorption (nach geschehener Austrocknung) in einer Röhre oder einem Kugelapparat, wobei das Gewicht der Kohlensäure direct gefunden wird. Die erste Methode ist am häufigsten angewendet und auf sie beziehen sich die mehr als drei Dutzend bekannt gewordenen Apparate. Gerade diese Fülle zeigt, dass jeder neue Erfinder an den bestehenden Apparaten wesentliche Mängel gefunden hat.

Betrachten wir die in Rose's analytischer Chemie (neueste Auflage 1851, 2. Bd., von S. 801 an) beschriebenen Apparate, so fehlt an dem S. 801 in Fig. 22 (Fig. 69) gezeichneten der Saugapparat, und der Wechsel der Kohlensäure gegen Luft geschieht mit dem in der Kohlensäure aufgelösten Wasser.

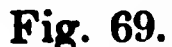
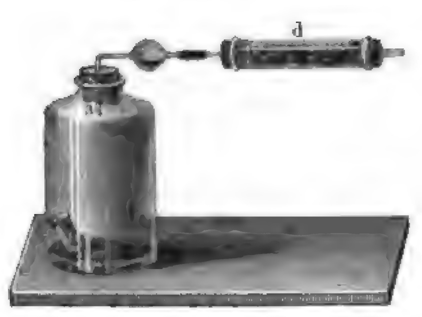


Fig. 69.

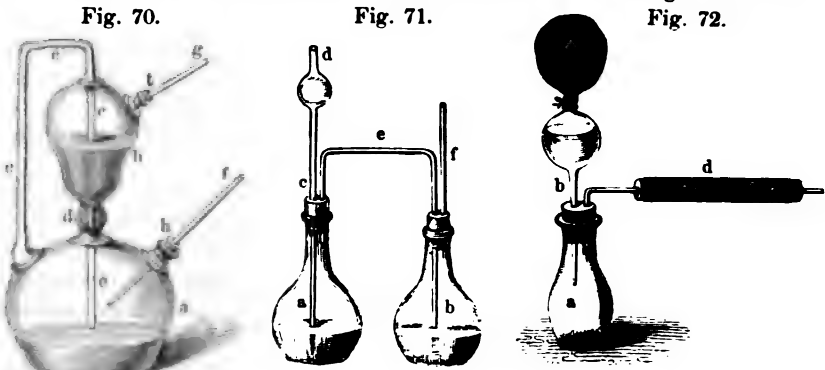


Kohlensäureapparat.

Der bekannte Apparat von Fresenius u. Will ist ziemlich schwer und fordert eine grosse und empfindliche Wage. Er ist eigentlich nur zur Analyse der kohlensauren Alkalien bestimmt, da man nicht alle kohlensauren Erden und Metalloxyde mit Schwefelsäure zersetzen kann. Dabei findet aber durch die Vermischung der concentrirten Schwefelsäure mit der Lösung der Alkalien häufig eine so stürmische Entwickelung statt, dass viele angefangene Arbeiten durch unvorhergesehene Ereignisse unterbrochen werden.

Der aus einem Stücke bestehende Geisler'sche Apparat, Fig. 70, hat ebenfalls den Nachtheil, nur mit concentrirter Schwefelsäure zu zersetzen, während häufig Salpetersäure den Vorzug verdient. Nach jeder Analyse muss die Schwefelsäure mit entleert werden, da die beiden Ausgüsse nach derselben Seite liegen. Dies ist bei Wiederholung derselben

Fig. 70. Fig. 71. Fig. 72.



Geisler's Kohlensäureapparat. Fresenius-Will'scher Kohlensäureapparat. Rogers' Kohlensäureapparat.

Analyse oder ferneren Arbeiten derselben Art sehr unangenehm. Bei den beiden letzten Apparaten finden wir auch den unangenehmen Wachspfropfen.

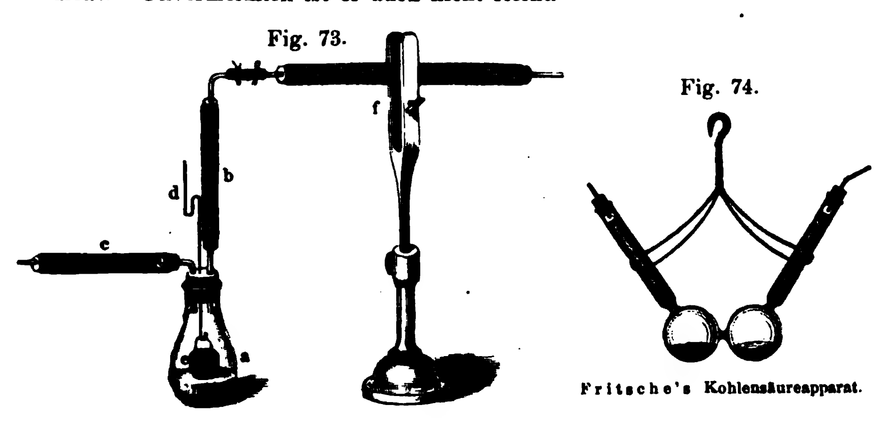
Der modificirte Fresenius-Will'sche Apparat, Fig. 71, ist einer der besten jetzt angewendeten. Er erlaubt, jede Säure zum Zersetzen zu nehmen und hat eine richtige Saugvorrichtung. Ohne den Wachspfropf wäre er ganz gut. Statt der Schwefelsäureflasche *b* könnte man die leichtere Chlorcalciumröhre anwenden, müsste sie aber jedesmal frisch beschicken.

Der Apparat von Rogers, Fig. 72, hat statt des Wachspfropfens einen Kautschukbeutel und statt der Schwefelsäureflasche ein Chlorcalciumrohr. Es fehlt ihm aber die Saugvorrichtung.

Ein anderer Apparat von Rogers, Fig. 73, ist durch das anzuwendende Platineimerchen nebst dickem Platindraht kostspielig und hat fünf Körke, was in Betreff auf Genauigkeit auch nicht zur Empfehlung dient. Unvermeidlich ist er auch nicht leicht.

Fig. 73.

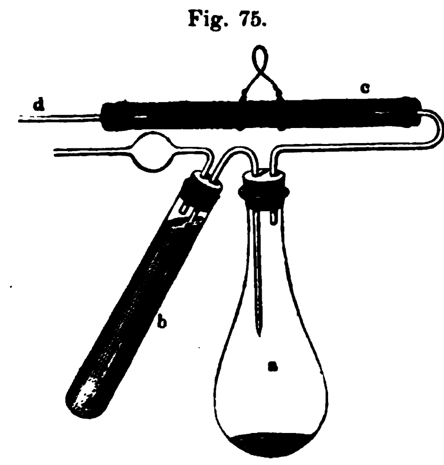
Fig. 74.



Rogers' Kohlensäureapparat.

Fritsche's Kohlensäureapparat.

Fig. 75.



Rose's Kohlensäureapparat

Der Apparat von Fritsche ist zu sehr Störungen im Fortgange der Arbeit ausgesetzt, sehr schwer zu füllen und noch schwieriger auszuleeren, indem man jedesmal das Chlorcalcium aus den Röhren entfernen, diese auswaschen und wieder trocknen muss.

Der Apparat Fig. 75 bietet alle Bequemlichkeiten und Garantien dar und ist gewiss sehr brauchbar.

Alle diese Apparate haben den gemeinschaftlichen und nicht zu beseitigenden Nachtheil, dass sie grosse äussere Glasflächen

haben, deren hygroskopischer Zustand gar nicht mit Sicherheit in Anschlag gebracht werden kann.

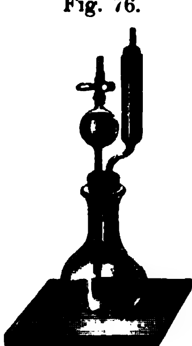
Ich habe mich durch eigene dahin gerichtete Versuche von dem Einfluss dieser Erscheinung überzeugt.

Der Apparat von Geisler, Fig. 70, wurde mit Schwefelsäure und mit destillirtem Wasser beschickt und auf einer genauen Wage abtarirt. Ich liess nun die Schwefelsäure ins Wasser laufen, wodurch sich dieses erwärmte, aber kein Gas ausgetrieben werden konnte. Als der Apparat noch warm auf die Wage gestellt wurde, hatte er 32 Milligramme an Gewicht verloren. Er zog nun wieder Wasser an, hatte aber in einer halben Stunde sein ursprüngliches Gewicht nicht erreicht. Am anderen Tage hatte er 5 Milligramme über sein ursprüngliches Gewicht angenommen. An einem anderen Tage verlor er durch dieselbe Behandlung 19 Milligramme.

Der Apparat Fig. 71, mit Wasser beschickt und tarirt, dann eine halbe Stunde in den Sonnenschein gestellt, hatte 25 Milligramme verloren, stärker erwärmt 30 Milligramme; er zog allmälig wieder Feuchtigkeit an, erreichte aber nach längerer Zeit sein ursprüngliches Gewicht nicht. Jede kleinste Temperaturveränderung, Reiben mit Tüchern, Handhaben, ändert das Gewicht um 5 bis 10 Milligramme. Was nutzt nun die Anwendung empfindlicher Wagen, die $^1/_2$ Milligramm anzeigen, wenn man um solche Grössen durch die blosse Anwendung von Gefässen unsicher bleibt?

Um die Resultate der Gewichtsanalyse mit denen der Maassanalyse zu vergleichen, construirte ich mir nach dem Muster von Fig. 72 den nebenstehenden Apparat Fig. 76. Eine kleine Kochflasche ist mit einem Kork geschlossen, durch welchen zwei Bohrungen gehen. In der einen steckt die mit nicht rauchender ausgekochter Salpetersäure gefüllte Kugelröhre, welche oben mit einem kleinen Rohre von vulkanisirtem Kautschuk und einem Quetschhahn geschlossen ist; in der zweiten steckt eine kleine Chlorcalciumröhre. Man bringt die zu untersuchende abgewogene Substanz mit etwas Wasser in die Flasche. In die Kugelröhre saugt man die Salpetersäure, während man den Quetschhahn drückt; sobald sie hoch genug ist, lässt man diesen los; es läuft jetzt kein Tropfen Salpetersäure aus, besonders wenn die Kugel beinahe voll ist. Man setzt den Kork auf und tarirt.

Fig. 76.



Compendiöser Kohlensäureapparat des Verfassers.

Nun lässt man durch gelindes Drücken des Quetschhahns die Säure tropfenweise fallen, bis die Kugel ganz leer ist. Das Gefäss wird gelinde erwärmt und durch die Chlorcalciumröhre ausgesaugt, während man den Quetschhahn öffnet. Zur Sicherheit setzt man auf die Kugelröhre während des Saugens ein anderes Chlorcalciumrohr.

Es wurde 1 Grm. trockenes kohlensaures Natron angewendet. Das-

selbe enthält 0,4136 Grm. Kohlensäure, womit man die folgenden Zahlen vergleichen kann:

Gewichtsverlust vor dem Aussaugen	. . . . .	0,360 Grm.
" nach dem Aussaugen	. . . .	0,402 "
" nach Erwärmen und Aussaugen	.	0,427 "
" nach einer halben Stunde	. . .	0,4145 "

Man ersieht hieraus, dass das Aussaugen ohne Erwärmen nicht genügt, dass das Erwärmen und augenblickliches Wägen zu viel giebt, und dass erst nach einiger Zeit das richtige Gewicht eintritt.

Allein wodurch kann man diese Zeit genau treffen? Dies ist zufällig im vorliegenden Versuche gelungen, da die Zahl 0,4145 als sehr genau stimmend anzusehen ist.

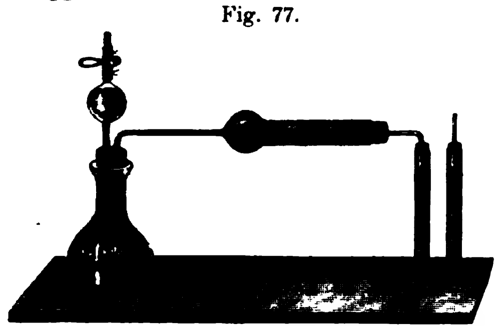
Derselbe Versuch mit demselben Apparat wiederholt gab folgende Zahlen:

ohne auszusaugen	0,365
mit Aussaugen	0,407
erwärmt und ausgesogen . .	0,436
nach einer Stunde	0,409

Die dritte Zahl überschreitet den wahren Gehalt um $2^1/_3$ Proc., was zu viel ist; nach einer Stunde waren wir an der richtigen Zahl vorbeigegangen, nnd hatten schon $^1/_2$ Proc. zu wenig. Wann müsste man wägen? Von dieser Schwierigkeit ist die Methode nicht zu befreien, und es ist ein wesentlicher Vorzug der Titrirmethode, dass der hygroskopische Zustand der Gefässe sie nicht berührt. Zudem kann man kleine Mengen von kohlensauren Salzen in einem solchen Apparate gar nicht analysiren, indem der gleichbleibende Fehler der Gefässe jetzt zu bedeutend wird. Ueberhaupt kann das Resultat bei den vorher genannten Apparaten um so sicherer sein, je grösser die Menge der angewendeten Substanz ist.

Da der hygroskopische Fehler der Gefässe mit der Grösse ihrer Flächen steigt, so suchte ich nach der Brunner'schen Methode die Kohlensäure durch Absorption zu bestimmen, indem dann nur der Absorptionsapparat ohne die erwärmten Entwickelungsgefässe auf die Wage kommt. Ich erhielt jedoch in allen Fällen zu wenig. Der Apparat ist in Fig. 77 dargestellt. Er bedarf kaum einer Erklärung. Die mittlere Röhre ist eine Chlorcalciumröhre, um das kohlensaure Gas zu entwässern, die U förmige Röhre enthält Aetzkali in Stücken, oder ein eingetrocknetes Gemenge von gleichen Atomen Glaubersalz und Kalk. Das Glaubersalz wird beim

Fig. 77.



Directe Wägung der Kohlensäure.

Einkochen durch den Kalk zersetzt, indem die fast breiartige Masse sehr ätzend schmeckt und wie Aetznatron riecht, was der Kalk allein nicht thut. Dieses Gemenge absorbirt die Kohlensäure äusserst heftig, wobei es sich stark erhitzt.

Die durch die hinzulaufende Salpetersäure entwickelte Kohlensäure muss bei gutem Schlusse des Apparates die Glaubersalzkalkröhre passiren und wird hier absorbirt. Man saugt nach Oeffnen des Quetschhahnes lange Zeit Luft durch den erwärmten Apparat, um alles kohlensaure Gas in die Absorptionsröhre zu bringen. Die Gewichtszunahme der letztern muss den Gehalt an Kohlensäure geben.

1 Grm. kohlensaures Natron gab 0,350 Kohlensäure;
nach einer Stunde gewogen 0,360 Grm.

Es fehlen hier 5 — 6 Proc. Kohlensäure.

Derselbe Versuch wiederholt und in sofern verbessert, als die U-röhre noch mit einer Chlorcalciumröhre versehen war, die mit auf die Wage kam, gab 0,356 Grm. statt 0,4136.

Statt der U-röhre wurde bei zwei Versuchen a und b mit 1 Grm. kohlensaurem Natron ein Liebig'scher Kaliapparat mit Aetzkalilösung gefüllt, vorgelegt. Die Versuche gingen sehr gut vor sich.

	a.	b.
Gewichtszunahme sogleich . .	0,360 Grm.	0,366 Grm.
nach nochmaligem Saugen . .	0,371 „	0,365 „
nach fernerem Saugen	0,378 „	0,368 „

Die Apparate schlossen vollkommen luftdicht, was jedesmal nach einem Versuche geprüft wurde. Von dem constanten Verlust von 5 — 6 Proc. Kohlensäure kann ich den Grund nicht angeben, doch empfiehlt sich die Methode nicht, indem man durch längeres oder kürzeres Saugen die Resultate willkürlich ändern kann. Jeder Verlust durch undichten Schluss giebt dabei einen grossen Fehler, während bei der ersteren Methode der dadurch veranlässte Fehler nur in dem mit entwichenen Wasser besteht. Aus Allem aber ersieht man, dass die Gewichtsbestimmung der Kohlensäure nach den bis jetzt bekannten Versuchen nicht zu genauen, übereinstimmenden und sicheren Resultaten führt, und dass man deshalb zur Aufsuchung einer im Princip verschiedenen Methode wohl berechtigt ist.

---

§. 31. Zinkoxyd.

Namen.	Formel.	Atom-gewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. schwefels. Kupferoxyd-Ammon. = 1 Pc. Substanz.	1 CC. schwefels. Kupferoxyd-Ammoniak ist gleich
36. Zink	Zn	32,53	3,253	0,03253
37. Zinkoxyd . .	Zn O	40,53	4,053	0,04053

Das Zink und Zinkoxyd kann nicht gut direct mit Normalsäure und Alkali gemessen werden, wohl aber mit dem von Kieffer vorgeschlagenen Kupferoxyd-Ammoniak. Die Zusammensetzung und Anwendung dieser Flüssigkeit wird unter Acidimetrie (S. 112) beschrieben werden. Wenn es sich um reines Zinkoxyd oder kohlensaures handelt, so löse man dasselbe in gemessenen Mengen normaler Salpetersäure, und bestimme den Ueberschuss der Säure durch normales schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak. Das Ende der Erscheinung ist eingetreten, wenn die ganz klare, auf einem schwarzen Untergrunde stehende Flüssigkeit eine leichte nicht mehr verschwindende Trübung zeigt. Ist das Zinkoxyd mit andern Oxyden oder Erden gemengt, so muss es erst analytisch davon getrennt werden. Die Beschreibung dieser Operationen gehört in den praktischen Theil.

Bei der Concentration der normalen Flüssigkeit ist es zweckmässig, nicht mit zu kleinen Mengen Substanz zu arbeiten.

1 Grm. frisch geglühtes reines Zinkoxyd wurde in 30 CC. Normalsalpetersäure gelöst und es mussten 5,3 CC. normale Kupferoxyd-Ammoniak-Flüssigkeit zugesetzt werden, bis eine bleibende Trübung entstand. Es sind demnach 24,7 CC. Normalsalpetersäure gesättigt worden. Diese mit 0,04053 multiplicirt geben 1,001 Grm. Zinkoxyd.

Bittererde. §. 32.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. schwefels. Kupferoxyd-Ammon. = 1 Pc. Substanz.	1 CC. schwefels. Kupferoxyd-Ammoniak ist gleich
38. Bittererde . .	Mg O	20	2	0,02

Die Bittererde im reinen und kohlensauren Zustande wird wie das Zinkoxyd, im vorhergehenden Paragraphen, mit Normalsalpetersäure und rückwärts mit normalschwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak bestimmt.

Bleioxyd. Blei. §. 33.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. N.-Salpeters. = 1 Pc. Substanz.	1 CC. N.-Salpeters. ist gleich
39. Blei	Pb	103,57	10,357	0,10357 Grm.
40. Bleioxyd . . .	Pb O	111,57	11,157	0,11157 „

Das Blei lässt sich im reinen und kohlensauren Zustande leicht alkalimetrisch bestimmen, indem man es in normaler Salpetersäure löst, und den Ueberschuss mit normalem kohlensauren Natron zurück misst. Lackmus wird dabei nicht angewendet, sondern das Ende der Erscheinung wird dadurch erkannt, dass die klare, auf schwarzer Unterlage stehende Flüssigkeit, milchig trüb wird und bleibt. Es zeigt dies das Ende der Sättigung der freien Säure und den Anfang einer Fällung von kohlensaurem Bleioxyd an. Dieser Körper ist so eigenthümlich leicht sichtbar, dass man darin einen sehr empfindlichen Indicator besitzt. Gäben die Bleisalze nicht mit so vielen Körpern Niederschläge, so könnte man einen kleinen Zusatz von salpetersaurem Bleioxyd statt der Lackmustinctur als Indicator in der Alkalimetrie benutzen. Säuren, die keinen Niederschlag damit geben, wie Salpetersäure, lassen sich in der That in dieser Art sehr scharf bestimmen. Dagegen Essigsäure trotz dieser Bedingung doch nicht, weil eine verdünnte Essigsäure kohlensaures Bleioxyd nicht mehr zersetzt, wie dies aus der Fabrikation des gefällten Bleiweisses bekannt ist.

Man wendet die Normalsalpetersäure zur Bestimmung des Bleioxydes unter gleichzeitiger Erwärmung an.

Die Angaben sind im System richtig, auch kann die Salpetersäure auf Blei oder Bleioxyd gestellt werden.

2 Grm. gefälltes kohlensaures Bleioxyd wurden in der Wärme mit 16,2 CC. Salpetersäure (von dem Factor 0,996) gelöst und dagegen 1,2 CC. eines gleichwerthigen kohlensauren Natrons verbraucht. Es bleiben also 15 CC. Salpetersäure übrig, welche mit 0,996 multiplicirt 14,94 CC. Normal geben. Diese mit 0,11159 multiplicirt geben **1,666** Grm. Bleioxyd.

2 Grm. desselben kohlensauren Bleioxyds im Platintiegel gelb geglüht hinterliessen **1,664** Grm. Bleioxyd; also mit genügender Uebereinstimmung.

Man kann sich auch der Lackmustinctur als Indicator bedienen und mit ätzendem Kali rückwärts titriren, bis die violette Farbe eintritt. In diesem Falle ist es räthlich, mit neutralem schwefelsauren Natron oder Kali sämmtliches Blei zu fällen, und ohne Filtration fort zu operiren. Es wird dadurch in der Neutralität nichts geändert, indem schwefelsaures Bleioxyd gefällt wird und salpetersaures Natron entsteht.

So wurde früher aus 1 Grm. gelösten Bleies als Mittel zweier Versuche 0,9995 Grm. Blei erhalten.

Hat man das Blei als schwefelsaures Oxyd erhalten, oder ist letzteres mit Gangart gemengt, so lassen sich beide durch Digestion mit kohlensaurem und reinem Ammoniak vollständig in kohlensaures Bleioxyd verwandeln und dies dann in obiger Weise bestimmen. Von allen Maassbestimmungen des Bleies hat die alkalimetrische noch die besten Resultate gegeben.

Gebundene Schwefelsäure.

a. Als Restmethode durch Barytsalze.

§. 34.

Namen.	Formel.	Atom-gewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. N.-Salpeters. = 1 Pc. Substanz.	1 CC. N.-Salpeters. ist gleich
41. Schwefelsaures Natron	$SO_3 + NaO$	71	7,1 Grm.	0,071 Grm.
42. Glaubersalz . .	$SO_3 + NaO + 10HO$	161	16,1 „	0,161 „
43. Schwefelsaures Kali	$SO_3 + KO$	87,11	8,711 „	0,08711 „

Obgleich hier eine Säure bestimmt wird, so ist die Operation dennoch eine alkalimetrische, da man eine unbekannte Menge kohlensauren Baryts alkalimetrisch bestimmen muss, um das Maass der Schwefelsäure aus dem Rest zu erhalten.

Die hier zu beschreibende Methode der Schwefelsäurebestimmung auf alkalimetrischem Wege wurde von meinem Sohne Carl*) gefunden. Sie schliesst sich an die Kohlensäurebestimmung an.

Wenn ein lösliches Barytsalz mit reinem kohlensauren Ammoniak oder Natron gefällt wird, so ist der ausgewaschene kohlensaure Baryt das Maass für den Gehalt an Baryt oder an Kohlensäure. Derselbe wird nämlich durch Normalsalpetersäure gelöst und durch ein gleichwerthiges Aetzkali rückwärts zur blauen Farbe des Lackmus geführt. Man ersieht daraus die CC. der gesättigten Salpetersäure, welche selbst vorher auf kohlensauren Baryt gestellt war. War aber der bekannten Menge des Barytsalzes vorher durch Schwefelsäure eine unbekannte Menge Baryt entzogen worden, so kann man durch Ausfällung des überschüssigen Baryts, welcher in jedem Falle vorhanden sein muss, im kohlensauren Zustande und Titrirung desselben diese Menge finden, und aus der bekannten ganzen Menge des Barytsalzes diejenige Menge, welche durch die Schwefelsäure gefällt war, und somit auch die Schwefelsäure selbst.

Man sollte also vermuthen, dass bei dieser Operation zwei Filtrationen nöthig wären. Es hat sich jedoch ausgewiesen, dass man mit einer Filtration ausreicht und dass man nach der Fällung durch das schwefelsaure Salz in derselben Flüssigkeit die Fällung des überschüssigen Baryts durch kohlensaures Ammoniak vornehmen kann, indem bei dem kleinen Ueber-

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 90, S. 165.

schusse des Fällungsmittels und auch überhaupt der schwefelsaure Baryt nicht durch das kohlensaure Ammoniak zersetzt wird.

Um die Brauchbarkeit der Methode zu begründen, wurden die Versuche mit reinen Salzen in bekannter Menge vorgenommen.

3 Grm. feingeriebener und heiss getrockneter salpetersaurer Baryt wurde mit kohlensaurem Ammoniak kochend gefällt, filtrirt und heiss ausgewaschen, bis das ablaufende Wasser nicht mehr auf rothes Lackmuspapier wirkte. Das nasse Filtrum wurde mit dem Niederschlage in die Fällungsflasche zurückgebracht, Lackmustinctur zugefügt und aus der Bürette 25 CC. Normalsalpetersäure zugefügt. Nach dem Wegkochen und Aussaugen der Kohlensäure wurde mit Normalkali zurücktitrirt und genau 2 CC. davon verbraucht. Es waren also 23 CC. Salpetersäure gesättigt. Das Atomgewicht des salpetersauren Baryts ist 130,54. Multipliciren wir davon den tausendsten Theil mit 23, so erhalten wir 3,0024 Grm. salpetersauren Baryt statt 3 Grm., welche genommen worden sind. Es geht daraus hervor, dass die Normalflüssigkeit richtig ist und dass der gefällte kohlensaure Baryt ein Maass des Baryts ist.

Nun wurden wiederum 3 Grm. salpetersaurer Baryt abgewogen, gelöst und demselben 1,5 Grm. trockenes schwefelsaures Kali zugesetzt und die Zersetzung durch längere Digestion in der Wärme befördert; alsdann wurde ohne Filtration der Rest des Barytsalzes kochend mit kohlensaurem Ammoniak unter Zusatz von etwas reinem, gefällt. Es folgte Filtration und Auswaschung.

Das nasse Filtrum wurde in der Fällungsflasche mit 10 CC. Normalsalpetersäure erwärmt und mit Normalkali blau titrirt. Es wurden 4,3 CC. desselben gebraucht, folglich waren von dem kohlensauren Baryt 10 — 4,3 = 5,7 CC. Salpetersäure gesättigt gewesen. Ohne den Zusatz des schwefelsauren Kalis hätten wir, wie im ersten Falle, 23 CC. gebraucht; es sind deshalb 23 — 5,7 = 17,3 CC. Salpetersäure weniger verbraucht worden. Diese sind das Maass des schwefelsauren Kalis. Wenn sein Atomgewicht 87,11 ist, so ist 0,08711 mal 17,3 = 1,507 Grm. schwefelsaurem Kali statt 1,500 Grm.

Die Wiederholung desselben Versuches gab genau dieselben Zahlen.

4 Grm. salpetersaurer Baryt und 2 Grm. schwefelsaures Kali, wie oben, zersetzt, sättigten 7,7 CC. Normalsalpetersäure. Ohne Zusatz des schwefelsauren Kalis hätten sie 30,66 CC. gesättigt.

30,66 — 7,7 oder 22,96 Normalsalpetersäure sind also das Maass des schwefelsauren Kalis. Es ist aber 22,96 . 0,08711 = 2,000045 Grm. schwefelsauren Kalis statt 2 Grm., welche angewendet waren.

Da die jedesmalige Abwägung des salpetersauren Baryts zu mühsam erschien, derselbe aber zu schwer löslich ist, um eine Normallösung desselben zu machen, so wurde reines krystallisirtes Chlorbaryum versucht und eine Normallösung von 122,05 Grm. im Litre dargestellt. Diese Lösung mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, musste die Normalsalpetersäure Volum gegen Volum sättigen.

In zwei Versuchen wurden auf 10 CC. der Normalchlorbaryumlösung 10,09 und 9,95 CC. Salpetersäure verbraucht, im Mittel 10,02 CC. Die Flüssigkeit war also gut.

Zu den folgenden Versuchen wurde diese Flüssigkeit gebraucht.

1 Grm. trockenes schwefelsaures Natron erhielt 20 CC. Normalchlorbaryumlösung. Der ungefällte Baryt, in kohlensauren verwandelt, forderte 5,9 CC. Normalsalpetersäure. Diese von 20 CC. abgezogen, lassen 14,1 CC. als Maass des schwefelsauren Natrons übrig.

14,1 mal 0,071 geben 1,001 statt 1 Grm. trockenen schwefelsauren Natrons.

Die Zuverlässigkeit der Methode ist auch durch diesen Versuch genügend bewiesen.

Es wurde deshalb diese Bestimmungsmethode zu technischen Zwecken in Aussicht genommen und bei Gegenwart fremder Salze geprüft. Es wurde ein Gemenge von 4 Thln. reinem kohlensauren Natron und 1 Thl. trockenem schwefelsauren Natron gemacht, und 2,5 Grm. dieses Gemenges, was also 0,5 Grm. schwefelsaures Natron enthielt, abgewogen. Es konnte damit zuerst die alkalimetrische Titrirung mit Normalsalpetersäure und Normalkali (welches schwefelsäurefrei sein musste) vorgenommen werden und dieselbe Probe zweckmässig zur Schwefelsäurebestimmung angewendet werden. Nachdem alsdann die Flüssigkeit blau geworden und der Gehalt an kohlensaurem Natron bestimmt ist, wird sie schwach angesäuert und die Normalchlorbaryumlösung hinzupipettirt.

Es wurden im vorliegenden Falle 10 CC. derselben zugegeben und dann wie oben verfahren. Der kohlensaure Baryt erforderte 2,98 CC. Normalsalpetersäure; es waren also 10 — 2,98 = 7,02 CC. gesättigt, welche das Maass des schwefelsauren Natrons sind. Diese mit 0,071 multiplicirt, geben 0,49842 Grm. schwefelsaures Natron statt 0,5 Grm. Es fehlen also hier 0,00158 Grm.

2 Grm. geglühte Landpottasche von der Mosel wurden gelöst, mit Salzsäure übersättigt, mit 10 CC. Normalchlorbaryumlösung versetzt und wie oben behandelt. Es wurden 4,17 CC. Normalsalpetersäure gesättigt, folglich waren 10 — 4,17 = 5,83 CC. zersetzt. Diese mit 0,08711 multiplicirt, geben 0,5078 Grm. = 25,39 Proc. schwefelsaures Kali.

Eine zweite Analyse derselben Pottasche gab 25,1 Proc. schwefelsaures Kali.

Um die Schwefelsäure in solchen Salzen zu bestimmen, deren Basen mit Kohlensäure unlösliche Verbindungen geben, muss die Basis erst mit kohlensaurem Natron gefällt werden. Wenn diese Zersetzung vollständig ist, so enthält das Filtrat die ganze Menge der Schwefelsäure als schwefelsaures Natron mit Ueberschuss von kohlensaurem Natron; man hat alsdann die Zusammensetzung einer rohen Soda und behandelt sie auch ebenso. Es wird mit Salzsäure übersättigt, mit Normalchlorbaryumlösung gefällt und der Rest des Barytsalzes alkalimetrisch bestimmt.

1 Grm. krystallisirter chemisch reiner Zinkvitriol wurde mit kohlen-

saurem Natron kochend zersetzt, das Filtrat mit 20 CC. Normalchlorbaryumlösung versetzt und die Operation in bekannter Weise zu Ende geführt. Der kohlensaure Baryt sättigte 13 CC. Säure. Es sind also 20 — 13 = 7 CC. Säure das Maass des schwefelsauren Zinkoxyds. Das Atomgewicht ist 143,2, und 7 mal 0,1432 geben 1,002 Grm. krystallisirtes schwefelsaures Zinkoxyd statt 1 Grm.

Bei dieser Analyse hat man nur eine Filtration mehr. Man muss so lange auswaschen, als die ablaufende Flüssigkeit, mit Salzsäure übersättigt, noch auf Schwefelsäure reagirt. Man bedient sich dazu der Normalchlorbaryumlösung selbst, die man in einer Quetschhahnbürette hat, so dass die zur Reaction verbrauchten Mengen selbst in der Analyse eingeschlossen sind.

Dem Filtrat setzt man sogleich Lackmusauszug hinzu, wodurch man den Sättigungspunkt mit Salzsäure nachher leichter erkennt. Ebenso erkennt man auch nachher die Uebersättigung mit kohlensaurem Natron oder Ammoniak, wenn der Ueberschuss des Baryts gefällt wird.

Ein Kupfervitriolkrystall wog 2,082 Grm.,
Normalchlorbaryumlösung 20 CC.,
Normalsalpetersäure auf den kohlensauren Baryt 3,35 CC.

Es sind also 20 — 3,35 = 16,65 CC. Normalsalpetersäure das Maass des Kupfervitriols. Atomgewicht 125; also 16,65 mal 0,125 = 2,08125 Grm. statt 2,082 Grm. krystallisirten Kupfervitriol.

b. Directe Methode, als kohlensaures Bleioxyd.

Man fällt die Schwefelsäure mit einem Bleioxydsalz als schwefelsaures Bleioxyd, und wäscht dasselbe mit Wasser aus, welches mit schwefelsaurem Bleioxyd durch Schütteln gesättigt ist. Den ausgewaschenen Niederschlag spritzt man vom Filter in eine Kochflasche und versetzt mit kohlensaurem und reinem Ammoniak. Das schwefelsaure Bleioxyd wird dadurch sehr leicht zersetzt, und in kohlensaures verwandelt. Man wäscht auf demselben Filtrum mit heissem Wasser aus, worin das kohlensaure Bleioxyd so gut wie unlöslich ist.

Man spritzt wieder vom Filtrum herunter in ein Becherglas und setzt gemessene Normalsalpetersäure zu, bis unter Erwärmen das kohlensaure Bleioxyd gelöst ist. Man filtrirt wieder durch dasselbe Filtrum, wäscht aus, erhitzt bis nahe zum Kochen und misst die freie Salpetersäure rückwärts mit normalkohlensaurem Natron. Sobald die erste Trübung stehen bleibt ist der Versuch beendigt (s. S. 104).

0,4355 Grm. neutrales schwefelsaures Kali, als kohlensaures Bleioxyd gemessen, erhielt 7 CC. Normalsalpetersäure, dagegen 2 CC. Normalkali = 5 CC. Normalsalpetersäure = 0,43555 Grm. schwefelsaures Kali. 0,8711 Grm. schwefelsaures Kali gab 0,862389 Grm. schwefelsaures Kali.

c. Directe Methode, als kohlensaurer Strontian.

In ganz ähnlicher Art kann man die Schwefelsäure direct durch Strontiansalze bestimmen. Es ist bekannt, dass der schwefelsaure Baryt schwerer löslich ist als der schwefelsaure Strontian. Gerade aus diesem

Grunde lässt sich der gefällte schwefelsaure Baryt nicht durch Digeriren mit kohlensaurem Natron vollständig zersetzen, wohl aber der schwefelsaure Strontian, wie Rose*) nachgewiesen hat. Dagegen ist der schwefelsaure Strontian nicht so empfindlich gegen freie Salpetersäure wie das schwefelsaure Bleioxyd. Auf diese Eigenschaften gründet sich die folgende maassanalytische Bestimmung der Schwefelsäure.

Man fällt die Schwefelsäure aus einer angesäuerten Flüssigkeit durch Chlorstrontium oder salpetersauren Strontian, und lässt jedenfalls den Niederschlag mit der Flüssigkeit längere Zeit stehen. Man bringt auf ein Filtrum, lässt ablaufen, und süsst dann mit möglichst wenig warmen destillirtem Wasser aus, welches mit schwefelsaurem Strontian gesättigt ist, bis die ablaufenden Tropfen mit kohlensaurem Natron keine Trübung mehr erzeugen. Den Niederschlag spritzt man von dem Filtrum in ein Becherglas, was sehr leicht vollständig geschieht, da dieser Niederschlag gar nicht haftet. Man digerirt mit kohlensaurem Natron, bringt auf dasselbe Filtrum zurück und süsst mit heissem destillirten Wasser so lange aus, bis die ablaufende Flüssigkeit auf violettes Lackmuspapier nicht mehr reagirt. Das Filtrum bringt man mit dem Niederschlag in dasselbe Becherglas, worin die Zersetzung des schwefelsauren Strontians stattgefunden hat, setzt Lackmustinctur hinzu und zersetzt mit einer überschüssigen und gemessenen Menge normaler Salpetersäure, digerirt, um die Kohlensäure zu vertreiben und misst die freie Säure rückwärts mit Normalkali. Man erkennt die vollkommene Zersetzung des schwefelsauren Strontians daran, dass die Flüssigkeit nach der Zersetzung mit Normalsalpetersäure ganz klar wird, indem ein Rest von unzersetztem schwefelsauren Strontian die Klärung derselben verhindern würde. Der schwefelsaure Strontian zersetzt sich übrigens sehr leicht vollständig und die Bestimmung der freien Salpetersäure geschieht mit der grössten Schärfe. Man geht soweit, bis die zwiebelrothe Farbe der Lackmustinctur in Violett übergegangen ist.

Zur Prüfung wurden zweimal 100 CC. zehent-schwefelsaure Kalilösung = 0,8711 Grm. schwefelsaurem Kali in der angeführten Art behandelt. Es wurden gebraucht:

1) 9,9 CC. Normalsalpetersäure,
2) 9,95 „ „

Bei absoluter Richtigkeit hätten müssen dem Systeme nach 10 CC. Normal = 100 CC. Zehent gebraucht werden. Dies war jedoch nicht zu erwarten, da die, wenn gleich geringe, Löslichkeit des schwefelsauren Strontians einen kleinen Verlust bewirken musste. So gab der Versuch

1) 0,862389 Grm. schwefelsaures Kali,
2) 0,866744 „ „ „

statt des angewendeten 0,8711 Grm. Das Resultat ist sehr befriedigend und in allen Fällen, wo nicht eine analytische Schärfe erforderlich ist, genügend.

*) Poggend. Annal. Bd. 95, S. 284.

Die beiden letzten Methoden unterscheiden sich von der unter a beschriebenen dadurch, dass sie directe und keine Restmethoden sind. Bei kleinen Mengen schwefelsaurer Salze ist eine Restmethode immer gefährlich. Erhält man durch Bleisalze und Strontiansalze unter den richtigen Bedingungen keine Niederschläge, so ist auch keine Schwefelsäure vorhanden, während bei grösseren Mengen von Barytsalzen die blosse Differenz zweier Bestimmungen als ein Gehalt von Schwefelsäure angesehen werden würde.

Acidimetrie.

§. 35. Die Acidimetrie oder Säuremessung ist die umgekehrte Operation der Alkalimetrie. Es wird dabei die alkalische Lösung als gegeben vorausgesetzt, und die Wirkung der sauren Substanz gefunden. Man kann dies in einer Operation ausführen oder in zweien. Im ersten Falle bedient man sich einer normalen kohlensäurefreien Aetzkaliflüssigkeit und geht so weit, bis die rothe Farbe der Lackmustinctur in Blau übergeht. Es ist übrigens schwer diese Bedingung vollkommen zu erfüllen, und bei dem kleinsten Gehalte an Kohlensäure, sei es der zu messenden Substanz oder der Maassflüssigkeit, ist eine kurze Zeit die Flüssigkeit violett. Tritt dies ein, so ist auch die violette Farbe das Ende der Operation, weil nun schon doppelt kohlensaures Alkali und freie Kohlensäure vorhanden ist.

Fig. 78.



Kalibürette mit Kalkröhre.

Es ist deshalb wesentlich, das normale Kali gegen Absorption von Kohlensäure zu schützen. Dies geschieht in der Bürette, indem man sie oben mit einer Kalkglaubersalzröhre verschliesst (Fig. 78). Es kann nun allein die kleine Menge

Flüssigkeit in der Ausflussröhre Kohlensäure anziehen; diese Flüssigkeit lässt man vor jeder Arbeit durch einen kräftigen Druck auf den Quetschhahn vollkommen abfliessen. Um aber auch beim Füllen der Bürette gegen Kohlensäure geschützt zu sein, bedient man sich des in Fig 79 abgebildeten Apparates.

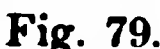


Fig. 79.



Aetzkalibürette mit Aufbewahrung.

Das Aetzkali ist in einer etwa 1 Litre grossen Flasche enthalten, und diese ist luftdicht mit einem Korke verschlossen, der mit zwei Bohrungen versehen ist. In der einen befindet sich eine Kalkglaubersalzröhre und darüber eine etwa $2^{1}/_{2}$ bis 3 Zoll dicke Kautschukkugel mit einem seitlich gebohrten Loche. In der zweiten Oeffnung ist eine Glasröhre, welche innen nahe auf den Boden der Flasche geht, und äusserlich durch eine Kautschukröhre mit der Bürette in Verbindung steht. Auf dieser Röhre sitzt eine Klemme *a*, und eine zweite *b* nach der Ausflussröhre der Bürette. Ein kleines Dreiwegröhrchen von Glas verbindet die Bürette mit der Vorrathsflasche. Oeffnet man die Klemme *a* mit der linken Hand und drückt zugleich auf die Kautschukkugel mit der Rechten, indem man mit dem Finger das Loch an der Kugel schliesst, so steigt die Flüssigkeit in die Bürette auf. Dies kann auch in mehreren Operationen geschehen, wenn man dazwischen die Klemme *a* loslässt, und die Kautschukkugel durch Ausdehnen freie Luft schöpfen lässt. Jeder Zutritt von Kohlensäure ist dadurch verhindert. Der Apparat ist äusserst bequem in der Handhabung. Oeffnet man *a* allein, so fliesst alle Flüssigkeit in die Flasche zurück und es tritt kohlensäurefreie Luft in die Bürette ein. Es ist dadurch eine grössere Dauer der Bürette bedingt, da sie ohne Mühe leicht jedesmal entleert werden kann. Sie hängt in einer beliebigen Befestigung, die in der Zeichnung nur angedeutet ist.

Auch diese Vorrichtung lässt sich wie Fig. 19 auf Seite 14 Fabriken empfehlen, wo gleiche Arbeiten sich häufig wiederholen und in einer Operation abgemacht werden sollen.

Bei zwei Operationen kann man sich der normalen kohlensauren Natronlösung bedienen, die aus 53 Grm. des reinen trocknen Salzes zu 1 Litre Flüssigkeit bereitet wird. Kann man die zu messende Säure ohne Gefahr vor Verdunstung erwärmen, so ist dies sehr vortheilhaft. Man lässt in die Säure normales kohlensaures Natron einfliessen, anfänglich so lange sich sichtbares Aufbrausen zeigt, dann bis eine entschieden violette oder blaue Farbe eingetreten ist. Jetzt geht man mit gleichwerthiger Salpeter- oder Kleesäure rückwärts bis die Einfallstelle verschwindet. Aber auch mit kohlensaurem Natron kann man die Operation in einem Zuge vollenden, wenn man sich auf die Erkennung der violetten Farbe etwas einübt.

Die starken Mineralsäuren, Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, geben mit Natron und Kali vollkommen neutrale Salze. Die krystallisirten Verbindungen verändern weder den Auszug des Lackmus noch des Fernambukholzes, noch andere empfindliche Farbestoffe. Viele neutrale Salze von schwachen organischen Säuren haben eine alkalische Reaction. Krystallisirtes essigsaures Natron färbt den gelben weingeistigen Auszug des Fernambukholzes leicht violett; die violett gemachte Lackmustinctur wird von diesem Salze rein blau gemacht. Doppelt-kohlensaure Alkalien machen die violette Lackmustinctur ebenfalls blau. Um die besondere Wirkung eines Salzes zu prüfen, muss man immer mit Vergleichung operiren. Man färbt destillirtes durch Kochen von Kohlensäure befreites Wasser mit violetter Lackmustinctur, vertheilt die Flüssigkeit in zwei gleiche Gläser und fügt dem einen das zu prüfende Salz hinzu.

Schön krystallisirter Tartarus natronatus zeigte eine deutliche alkalische Reaction, ebenso weinsaures und citronensaures Kali. Dagegen zeigte sich kleesaures Natron vollkommen indifferent.

Ein neues Princip der Acidimetrie ist von Ludwig Kieffer*) in Gottmadingen mitgetheilt worden. Es liegt darin, dass zur Abstumpfung der Säure nicht ein basischer Körper, sondern zwei derselben angewendet werden, von denen der eine in Wasser löslich, der andere aber in Wasser unlöslich ist; dagegen muss der in Wasser unlösliche Bestandtheil in dem im Wasser löslichen selbst löslich sein. Eine Säure messen kann man überhaupt mit jedem Körper, der sie abstumpft, wenn man die Grenze erkennen kann, wo die letzte Spur Säure verschwunden, und die erste Spur des basischen Körpers noch nicht im Ueberschusse vorhanden ist, statt welchen Momentes man jedoch gewöhnlich den schon begonnenen Ueberschuss als bereits überschrittene Grenze wahrzunehmen pflegt. Basische Körper sind aber nicht allein einfache Oxyde, als Kali, Natron, Ammoniak, sondern auch Verbindungen zweier basischer Körper mit einander, die zwar unter sich wie Base und Säure stehen, einer freien und ausgesprochenen Säure gegenüber aber zusammen als Basis wirken. Diese gemeinschaftliche basische Wirkung geht so lange fort, als noch eine

*) Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 93, S. 386.

Spur freier Säure gegenüber steht. Ist der letzte Punkt erreicht, so tritt ein neues Spiel der Verwandtschaften ein; die stärkere der beiden Basen macht sich geltend, sie tritt nach Maassgabe ihres Zusatzes an das entsprechende Aequivalent Säure über, welches durch den früheren Zusatz der schwächeren Base gebunden war, scheidet diese Menge der schwächeren Basis ab und lässt gleichzeitig das mit ihr verbunden gewesene Aequivalent der schwächeren Base fallen. Es entsteht also eine Ausscheidung von 2 Aequivalenten der schwächeren Base, und die leiseste Spur des Ueberschusses des Fällungsmittels giebt sich durch eine deutliche Fällung zu erkennen.

Es wird am leichtesten sein, das Spiel dieser Verwandtschaften an einem concreten Falle deutlich zu machen.

Nehmen wir das zuerst von Kieffer angewendete schwefelsaure Kupferoxyd-Ammoniak als Bestimmungsmittel an, welches aus einer Bürette in eine Säure fällt. Dieses Salz besteht aus schwefelsaurem Ammoniak und Kupferoxyd-Ammoniak. Das schwefelsaure Ammoniak ist bei der Operation ganz gleichgültig, und nur das Kupferoxyd-Ammoniak ist der acidimetrische Körper. Das Kupferoxyd ist die schwache Base, in Wasser unlöslich, aber löslich in der starken Base, dem Ammoniak. Fällt diese azurblaue Flüssigkeit in eine freie Säure, z. B. in Schwefelsäure, so entsteht schwefelsaures Ammoniak und schwefelsaures Kupferoxyd, beide werden in Wasser gelöst, und die Flüssigkeit bleibt vollkommen klar. Die azurblaue Farbe ist verschwunden und die weit schwächere grüne des Kupfersalzes eingetreten. Beide Farben sind aber ganz unwesentlich und werden nicht beachtet.

Nehmen wir an, es wäre die letzte Spur Schwefelsäure durch Kupferoxyd und Ammoniak eben gebunden worden, so ist noch alles im selben Zustande. Fällt aber nun ein Tropfen der Kupferoxyd-Ammoniaklösung darüber hinein, so bemächtigt sich das Ammoniak der Schwefelsäure, welche im bereits gebildeten schwefelsauren Kupferoxyd schon gebunden war, schlägt das mit der Schwefelsäure verbundene Kupferoxyd als grünes Hydrat nieder, und lässt, da es nun selbst gesättigt ist, auch das mit ihm verbunden gewesene Kupferoxyd ebenfalls als Hydrat fallen. Es muss also bei dem kleinsten Ueberschusse ein deutlicher Niederschlag entstehen, der in den neutralen Salzen der Flüssigkeit ganz unlöslich ist. Diese Trübung ist das eigentliche Zeichen der Beendigung der Operation, und nicht das Verschwinden der azurblauen Farbe des Kupferoxyd-Ammoniaks.

Statt des Kupferoxyd-Ammoniaks kann man, in gleicher Art Zinkoxyd in Natron, Kali oder Ammoniak gelöst, Thonerde in Natron oder Kali gelöst, anwenden.

Es wird im ersten Falle Zinkoxydhydrat, im zweiten Thonerdehydrat niederfallen, und es fragt sich nun, welchen dieser Körper man am besten darstellen und bewahren kann, und welcher die deutlichsten Erscheinungen zur Beobachtung darbietet. Bei den dieserhalb angestellten Ver-

suchen fand sich kein Grund, das von Kieffer zuerst vorgeschlagene Kupferoxyd-Ammoniak gegen einen der anderen Körper zu vertauschen. Diese Lösung ist sehr leicht darzustellen, haltbar und giebt die deutlichsten Erscheinungen. Das Thonerdehydrat ist zu kleisterartig durchsichtig, das Zinkoxyd-Natron lässt nach dem Filtriren noch Zinkoxyd fallen.

Die Bereitung und Titrestellung des Kupferoxyd-Ammoniaks geschieht sehr leicht. Man löst schwefelsaures Kupferoxyd in einer genügenden Menge lauwarmen Wassers auf, und setzt Aetzammoniak allmälig hinzu, bis der niedergeschlagene hellgrüne Körper sich wieder beinahe gelöst hat. Es ist wesentlich, dass das Ammoniak mit Kupferoxyd gesättigt sei, damit der Niederschlag copiös werde. Mehr als 1 At. Kupferoxyd kann aber das Ammoniak nicht aufnehmen, so viel nämlich in dem krystallisirten Doppelsalze vorhanden ist, und dies erreicht man sicher, wenn man noch einige Flocken von Kupferoxydhydrat ungelöst zurücklässt. Man filtrirt in den Mischcylinder oder die Mischflasche hinein und stellt den Titre gleichwerthig auf Normalsalpetersäure oder Schwefelsäure. Auf Normalkleesäure kann man ihn nicht stellen, weil sogleich kleesaures Kupferoxyd niederfällt, was die Beobachtung einer ferneren Trübung unmöglich macht.

Zinkoxyd- und Thonerdelösungen kann man auf Kleesäure stellen. Da jedoch die Normalsalpetersäure sehr leicht durch einige Operationen abgeleitet werden kann, so kann darin kein Hinderniss der Anwendung der Methode liegen.

Wenn die Flüssigkeit den normalen Titre hat, so wird sie genau wie das Natron und Ammoniak angewendet, nur dass keine Lackmustinctur gebraucht wird, sondern das Entstehen des Niederschlages als Ende der Operation angesehen wird.

Hat man eine ältere Flüssigkeit, deren Titre zweifelhaft ist, so bestimmt man seinen constanten Factor auf normale Salpetersäure, oder auf eine Salpetersäure, deren constanter Factor auf kohlensaures Natron oder kohlensauren Kalk festgestellt ist. Wir wollen den complicirtesten Fall annehmen.

Es ist eine Salpetersäure vorhanden, deren Factor 0,996 ist. In drei Proben waren:

10 CC. Salpetersäure = 11,3 CC. schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak,
20 " " = 22,6 " " "
30 " " = 33,8 " " "

Nehmen wir die letzte Zahl als die genauere, weil mit der grössten Menge Substanz erhalten, so stellen 30 CC. der Salpetersäure $30 \times 0{,}996$ oder 29,88 CC. Normalsalpetersäure vor.

Es ist nun $$33{,}8\,x = 29{,}88,$$

also $$x = \frac{29{,}88}{33{,}8} = 0{,}883$$

und diese Zahl ist der constante Factor für das in Rede stehende schwefelsaure Kupferoxyd-Ammoniak.

Wenn man statt des schwefelsauren Kupferoxydes zur Bereitung der Flüssigkeit salpetersaures Kupferoxyd nimmt, so ist auch die Gegenwart von Baryt, Strontian, Blei, Silber in den sauren Flüssigkeiten nicht ausgeschlossen.

Bei reinen Säuren bietet die Methode keine besondere Vorzüge vor der gewöhnlichen mit Lackmus. Wohl aber findet sie ihre sehr gute Anwendung bei Bestimmung freier Säure in solchen Metallsalzen, die im neutralen Zustande schon röthend auf Lackmus wirken. Ganz ausgezeichnet ist sie bei Bestimmung der freien Säure in den Flüssigkeiten der galvanischen Batterien und bei der fabrikmässigen Darstellung der Vitriole auf Hütten. Ueberhaupt aber ist das Kupferoxyd-Ammoniak zur Säuremessung bei allen jenen Salzen zu gebrauchen, und also auch zur quantitativen Bestimmung der Basen anzuwenden, mit denen es im neutralen Zustande durch den ersten Tropfen einen bleibenden Niederschlag erzeugt. Prüft man die Reihe der Salze durch, so zerfallen sie in Bezug auf das Kupferoxyd-Ammoniak in drei Kategorien.

1. Die neutralen Salze aller Basen, die von Ammoniak nicht gefällt werden, geben mit dem Kupferoxyd-Ammoniak keinen Niederschlag; dahin gehören Kali, Natron, Kalk, Baryt, Strontian.

2. Die neutralen Salze aller Metalloxyde RO, welche von Ammoniak gefällt werden, geben mit dem ersten Tropfen einen bleibenden Niederschlag. Es sind dies die Salze der Zinkreihe, nämlich von Bittererde, Zinkoxyd, Kupferoxyd, Kobalt- und Nickeloxydul, Eisenoxydul, Manganoxydul. Alle diese Oxyde können acidimetrisch mit dem Kupferoxyd-Ammoniak bestimmt werden.

3. Die neutralen Salze der Thonerdereihe $R_2 O_3$ werden anfänglich durch das Kupferoxyd-Ammoniak nicht getrübt; später aber folgt eine Fällung der Base $R_2 O_3$ allein, und zuletzt erst wird Kupferoxydhydrat gefällt. Dies Verhalten hängt innig mit der sauren Natur der Oxyde $R_2 O_3$ zusammen und hat zu einer alkalimetrischen Bestimmung der Thonerde (S. 123) geführt. Diese Oxyde können nicht mit dem Kupferoxyd-Ammoniak gemessen werden, selbst nicht der Ueberschuss der Säure, da sie im neutralen Zustande keine Trübung veranlassen. Es gehören hierhin Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxyd, Chromoxyd.

Von dieser Methode haben wir schon in der Alkalimetrie bei Zinkoxyd und Bittererde Anwendung gemacht und sie lässt sich überhaupt bei den gewöhnlichen Mineralsäuren mit Vortheil anwenden.

---

§. 36. Salzsäure.

Substanz.	Formel.	Atom-gewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Kali = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalkali ist gleich
44. Salzsäure . . .	Cl H	36,46	3,646 Grm.	0,03646 Grm.

Eine chemisch reine officinelle Salzsäure wurde zu dieser Bestimmung zuerst genommen.

Bei 12° R. = 15° C. wurden 5 CC. in eine Pipette gesogen und in ein tarirtes Gläschen fliessen gelassen. Sie wogen 5,603 Grm. Dies giebt für diese Temperatur ein specif. Gewicht von $\frac{5,603}{5} = 1,1206$. Direct auf meiner hydrostatischen Wage gewogen, ergab sie das specif. Gewicht von 1,1239. Die letztere Zahl ist unbedenklich die richtigere, weil die Synnaphie der Salzsäure und des destillirten Wassers verschieden sind, bei der hydrostatischen Wage aber diese Eigenschaft nicht influirt.

Die 5 CC. Salzsäure wurden mit destillirtem Wasser zu 300 CC. verdünnt und daraus jedesmal 100 CC. mit einer Pipette herausgesogen.

1. 100 CC. = 12,6 CC. Normalkali,
2. 100 CC. = 12,6 CC. (von 12,6 bis 25,2 CC.),
3. 100 CC. = 12,6 CC. (von 25,2 bis 37,8 CC.).

Da diese drei Resultate absolut übereinstimmen, so können wir sie als Ganzes nehmen.

Es haben also 5,603 Grm. Salzsäure 37,8 CC. Normalkali gesättigt.

37,8 mal 0,03646 ist = 1,378 Grm. wasserleerer Salzsäure = 24,59 Proc.

Die Ure'sche Tabelle (Otto-Graham, 3. Aufl., Bd. 2., S. 382) giebt für eine Salzsäure von 1,1206 specif. Gewicht den Salzsäuregehalt zu 24,466 Proc. an.

Um den Gehalt an wasserleerer Salzsäure sogleich in Procenten zu erhalten, kann man in der folgenden Art verfahren:

Da 1 Atom = 36,46 Grm. wasserleerer Salzsäure gerade 1 Litre Normalkali sättigt, so müssen 3,646 Grm. Salzsäure genau 100 CC. Normalkali sättigen. Wägt man also 3,646 Grm. der wässerigen Salzsäure ab, so sind die verbrauchten CC. Normalkali die Procente der Salzsäure. Um aber die Salzsäure, deren specif. Gewicht man einmal kennt, nicht zu wägen, kann man sie auch mit einer in Zehntel-CC. getheilten Pipette abmessen. Da die Flüssigkeit einen um so kleineren Raum einnimmt, je grösser ihr specif. Gewicht ist, so muss man das Ge-

wicht in Grammen erst durch das specif. Gewicht dividiren, um die Anzahl CC. zu erhalten, welche dem Gewicht in Grammen gleich sind. 3,646 Grm. Salzsäure von dem specif. Gewicht 1,1239 nehmen einen Raum von $\frac{3,646}{1,1239} = 3,24$ CC. ein.

Es wurden demnach $3\frac{1}{4}$ CC. derselben Salzsäure aus einer Pipette in destillirtes Wasser einlaufen gelassen und dieselben, nach Zusatz von Lackmustinctur, mit Normalkali bis zum Erscheinen der blauen Farbe versetzt. In zwei Versuchen wurden gebraucht:

1. von 0 — 24,5 CC.,
2. von 24,5 — 49 CC.

Es waren also direct 24,5 Proc. in zwei Versuchen gefunden worden, welche mit obigen 24,59 Proc. fast analytisch genau stimmen.

Rohe Salzsäure:

5 CC. wogen 5,784 Grm. Specif. Gewicht 1,1568.

Zu 300 CC. verdünnt; davon

1. 100 CC. = 16 CC.,
2. 100 CC. = 15,8 CC.,
3. 100 CC. = 15,8 CC.

Die ganze Menge = 47,6 CC. Normalkali. Diese sind gleich 47,6 mal 0,03646 = 1,735496 Grm. Salzsäure = 30,006 Proc.

Salpetersäure. §. 37.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Kali = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalkali ist gleich
45. Wasserleere Salpetersäure .	NO_5	54	5,4 Grm.	0,054 Grm.

Die Stärke der Salpetersäure lässt sich ebenfalls leicht und sicher auf alkalimetrischem Wege bestimmen. Die Erscheinungen sind ganz normal.

5 CC. einer wasserhellen, ganz reinen officinellen Salpetersäure wogen, in ein vorher tarirtes Gläschen gelassen, 6,042 Grm. Dies giebt ein specif. Gewicht von $\frac{6,042}{5} = 1,2084$.

Direct mit der Wage bestimmt, stellte es sich bei 14° R. zu 1,2056 heraus. Die letztere Zahl ist, wie oben, die richtigere.

Diese 5 CC. = 6,042 Grm. Salpetersäure erforderten zum Hervorbringen der blauen Farbe 32,1 CC. Normalkali, und da das Atom der

Salpetersäure 54 ist, so stellen diese 32,1 mal 0,054 = 1,7334 Grm. NO_5 dar, welche in 6,042 Grm. enthalten sind. Dies macht 28,69 Proc.

Da das specif. Gewicht der Salpetersäure sich zu 1,2056 herausgestellt hatte, so nehmen 5,4 Grm. Salpetersäure einen Raum von $\frac{5,4}{1,2056}$ = 4,48 CC. ein.

Es wurden nun $4^1/_2$ CC. dieser Salpetersäure, was bis auf die verschwindende Grösse von $^2/_{100}$ CC. der obigen Zahl gleich ist, aus einer Pipette in Wasser auslaufen gelassen, und dieses mit Lackmustinctur und Normalkali gemessen.

In zwei vollkommen übereinstimmenden Versuchen wurden jedesmal 28,6 CC. Normalkali verbraucht, welche Zahl dann direct den Procentgehalt an wasserfreier Säure angiebt.

Nach der Tabelle von Ure (Otto-Graham, 3. Aufl., 2. Bd., S. 149) hat eine Salpetersäure von 1,208 specif. Gewicht einen Gehalt von 28,7 Proc., welche Zahl insbesondere mit dem ersten Resultat sehr genau übereinstimmt, indem in der Ure'schen Tabelle sowohl das specif. Gewicht als der Procentgehalt um eine Kleinigkeit höher stehen.

5 CC. einer gelben rauchenden Salpetersäure wogen 7,204 Grm. Dies giebt ein specif. Gewicht von 1,4408. Direct mit der Wage bestimmt, wurde es zu 1,4336 gefunden. Obige 5 CC. Salpetersäure sättigten 83,5 CC. Normalkali; diese entsprechen 83,5 mal 0,054 = 4,509 Grm. = 62,59 Proc. Salpetersäure.

Das specif. Gewicht einer Salpetersäure, welche 62,59 Proc. enthält, ist nach der obigen Tabelle 1,433.

Das specif. Gewicht der Normalsalpetersäure stellte sich zu 1,0336 heraus. Der Gehalt dieser Säure muss offenbar in Procenten der zehnte Theil eines Atoms, also 5,4 Proc. sein.

Die Tabelle von Ure führt die Säure von 1,037 specif. Gewicht zu einem Procentgehalt von 5,6 an. Davon steht 5,4 um 0,2 ab. Interpolirt man in der Art, dass man die Differenz des Procentgehaltes und des specif. Gewichtes für proportional nimmt, so findet sich in dieser Gegend der Tabelle eine Differenz für 0,8 Proc. gleich einer Differenz von 5 in der dritten Decimale des specif. Gewichts. Demnach ist 0,2 Proc. = 0,0012, und ziehen wir diese von 1,037 ab, so bleiben, nach der Tabelle, 1,0358 als specif. Gewicht einer Säure von 5,4 Proc. Gehalt, wofür wir 1,0336 gefunden haben. Die Differenz ist nur 0,0022, und wo das Rechte liegt, ist damit noch nicht gesagt. In jedem Falle zeigt sich auch hier die Anwendbarkeit der alkalimetrischen Methode für Salpetersäure vollkommen.

Schwefelsäure. §. 38.

Substanz.	Formel.	Atom-gewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Kali = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalkali ist gleich
46. Wasserleere Schwefelsäure .	SO_3	40	4 Grm.	0,040 Grm.
47. Schwefelsäurehydrat	$SO_3 + HO$	49	4,9	0,049
48. Saures schwefelsaures Kali .	$KO + 2SO_3 + HO$	136,11	13,611	0,13611
49. Saures schwefelsaures Natron	$NaO + 2SO_3 + HO$	120	12,0	0,120

Die vielfache Anwendung der Schwefelsäure zu alkalimetrischen Messungen lässt schon die umgekehrte Messung der Schwefelsäure durch Alkalien mit Recht vermuthen. In der That bietet sie auch nicht die geringste Schwierigkeit dar, da die Schwefelsäure eben so intensiv die Lackmustinctur roth färbt, als die Kalilauge blau.

Officinelle verdünnte Schwefelsäure.

10 CC. wogen 11,239 Grm. Specif. Gewicht 1,1239. Sie erforderten zur Sättigung 39,9 CC. Normalkali. Diese sind gleich 39,9 mal 0,049 = 1,9551 Grm. Schwefelsäurehydrat. Da diese in 11,239 Grm. enthalten sind, so machen sie 17,4 Proc. aus. Der Mischung nach sollen sie $^1/_6$ oder 16,66 Proc. enthalten.

Um den Gehalt an Schwefelsäurehydrat sogleich in Procenten zu erhalten, müsste man den zehnten Theil eines Atoms Hydrat oder 4,9 Grm. abwägen. Da die Schwefelsäure ein specif. Gewicht von 1,1239 hatte, so nehmen diese 4,9 Grm. ein Volum von $\frac{4,9}{1,1239} = 4,36$ CC. ein. Dieses Volum aus einer Pipette ausfliessen gelassen, erforderte 17,3 CC. in zwei ganz gleichen Versuchen. Es giebt also diese Methode einen Procentgehalt von 17,3, d. h. $^1/_{10}$ Proc. weniger, als das obige Resultat.

Die Tabelle von Bineau (Otto-Graham, 3. Aufl., 2. Bd., S. 279) giebt für eine Schwefelsäure von 17,3 Proc. das specif. Gewicht 1,1234, was mit obigem Gewichte fast absolut stimmt.

Eine reine destillirte Schwefelsäure, welche aber schon längere Zeit gestanden hatte. Es wurden beliebige Mengen in ein tarirtes Gläschen einfliessen gelassen und dann gewogen.

3,027 Grm. Schwefelsäure erforderten 59,4 CC. Normalkali

= 2,9106 Schwefelsäurehydrat; auf die angewandte Menge berechnet = 96,15 Proc.

5,912 Grm. Schwefelsäure zu 300 CC. verdünnt und davon 100 CC. abpipettirt, erforderten

1. 38,65 CC.,
2. 38,65 CC.,

die ganze Menge also 3 . 38,65 = 115,95 CC. Diese sind gleich 5,68155 Grm. Schwefelsäurehydrat, und auf die angewandte Menge berechnet, 96,102 Proc.

Das specif. Gewicht, mit meiner hydrostatischen Wage bestimmt, stellte sich zu 1,838 heraus, bei 15° R.

Die Bineau'sche Tabelle giebt für 96 Proc. Schwefelsäurehydrat ein specif. Gewicht von 1,8384 (12° R.) an. Die Uebereinstimmung ist sehr gross.

Von dieser Schwefelsäure wurde eine kleine Menge in einem offenen Kölbchen ins Kochen gebracht und eine Viertelstunde lang darin gehalten. Es gingen dicke Dämpfe von Schwefelsäure weg. Der Kolben wurde, mit einem Uhrglase bedeckt, erkalten gelassen.

Von dieser abgekochten Schwefelsäure wurden abgewogene Mengen mit Normalkali abtitrirt.

2,464 Grm. dieser Schwefelsäure erforderten 49 CC. Normalkali. Diese sind 49 mal 0,049 = 2,401 Grm. Schwefelsäurehydrat oder 97,44 Proc.

2,72 Grm. derselben Säure erforderten 54,1 CC. Normalkali. Diese sind = 2,6509 Grm. Schwefelsäurehydrat oder 97,45 Proc.

Es hatte sich demnach die Schwefelsäure durch längeres Kochen unter Verlust von viel Säure nur um 1,3 Proc. verstärkt, woraus ersichtlich ist, dass bei einer hochgradigen Schwefelsäure durch ferneres Einkochen nur wenig gewonnen wird, namentlich nicht entsprechend dem Verlust an Brennmaterial und Arbeit, und dass man, wie auch Marignac gefunden, niemals durch Einkochen das eigentliche reine Hydrat erhält, vielmehr eine geringerhaltige Schwefelsäure übrig bleibt. Ferner leuchtet ein, wie unsicher, ja unrichtig die früheren maassanalytischen Methoden zur Bestimmung der Alkalien sein mussten, welche die durch Abdestilliren von etwas Säure dargestellte Schwefelsäure als das wirkliche Hydrat zur Grundlage nahmen. Nur dadurch, dass die beim Sättigen entstehenden doppelt kohlensauren Alkalien lange vor dem Ende der Zersetzung eine Färbung der Lackmustinctur bewirkten, blieb dies Sachverhältniss unerörtert. Bei der so langsam verlaufenden Farbenänderung konnte man nicht daran denken, eine so feststehende Thatsache in Zweifel zu ziehen.

Nordhäuser Vitriolöl.

1. 1,737 Grm. desselben forderten 37,4 CC. Normalkali,
2. 1,456 Grm. desselben forderten 31,3 CC. Normalkali.

Die erste Quantität berechnet sich zu

105,504 Proc. Schwefelsäurehydrat

oder 86,12 Proc. wasserleerer Schwefelsäure,

und die zweite Menge zu

105,34 Proc. Schwefelsäurehydrat

oder 86 Proc. wasserleerer Schwefelsäure.

Die nach der Formel $SO_3 + HO$ zusammengesetzte Schwefelsäure, welche aber nicht vorkommt und nur durch Vermischen von englischer Schwefelsäure und Nordhäuser dargestellt werden kann, würde 81,63 Proc. wasserleerer Schwefelsäure enthalten, was zum Vergleiche mit obigen Zahlen dient.

Auch das saure schwefelsaure Kali und Natron kann hier betrachtet werden, indem seine freie Säure sehr leicht auf alkalimetrischem Wege bestimmt werden kann.

3 Grm. gepulvertes, längere Zeit aufbewahrtes saures schwefelsaures Kali, in Wasser gelöst und mit Normalkali abgestumpft, erforderten 20.4 CC. Da das Atomgewicht des Salzes $KO + 2SO_3 + HO = 136,11$ ist, so müssen die CC. Normalkali mit 0,13611 multiplicirt werden. In diesem Falle geben 20,4 CC. 2,77664 Grm. = 92,55 Proc. saures schwefelsaures Kali von obiger Formel.

3 Grm. desselben Salzes, aber vorher etwas getrocknet, forderten 20,6 CC. Normalkali = 2,804 Grm. = 93,46 Proc. des reinen Salzes.

Als von diesem Salze ein Theil mit etwas Schwefelsäurehydrat zusammengeschmolzen und im Platintiegel bis zur dunklen Rothglühhitze erwärmt wurde, erhielt man ein sehr schön weisses Salz, welches sich an der Luft gut trocken hielt, aber dennoch etwas freie Schwefelsäure enthielt. Es waren nämlich

1. 2 Grm. = 15,1 CC. Normalkali = 2,0552 Grm. = 102,76 Proc. saures schwefelsaures Kali,
2. 3 Grm. = 22,5 CC. Normalkali = 3,0624 Grm. = 102,08 Proc. saures schwefelsaures Kali,
3. 3 Grm. = 22,6 CC. Normalkali = 3,076 Grm. = 102,53 Proc. saures schwefelsaures Kali.

Man ersieht daraus, dass sich das geschmolzene saure schwefelsaure Kali nicht als alkalimetrisches Mittel an die Stelle der Kleesäure setzen lässt, da es mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure zusammenschmilzt und diesen hartnäckig längere Zeit zurückhält. Ich hatte früher auch einmal diesen sauren Körper an der Stelle der Schwefelsäure in Aussicht genommen, vor welcher er die leichte Abwägbarkeit und das Nichtanziehen von Wasser voraus hätte. Allein die vorstehenden Versuche haben mich davon abgebracht.

Auch das saure schwefelsaure Natron kann in derselben Art analysirt werden. Die verbrauchten CC. Normalkali werden mit 0,12 multiplicirt.

Kohlensäure.

§. 39. Kersting*) hat eine Methode beschrieben, die Kohlensäure direct durch ihre Wirkung auf Lackmustinctur zu bestimmen. Es soll dies in zweierlei Weise geschehen können: einmal, indem man durch Alkali die violette Färbung eben wegnimmt; das anderemal, indem man durch Alkali übersättigt und nun mit normaler Säure die violette Färbung wieder herstellt.

Die Bezeichnung violett meint im gewöhnlichen Leben ein Gemenge von Roth und Blau. In der Farbe des Veilchens ist allerdings das Blaue vorwiegend, während in der halbgerötheten Lackmustinctur mehr das Rothe vorwiegt. Wir meinen damit immer die letzte Modification von der Farbe des Rothweins.

Bei den von mir dieserhalb angestellten Versuchen hat sich diese Methode als sehr unzuverlässig, ja als falsch herausgestellt.

Man gebe in zwei gleiche Gläser gleichviel Wasser und Lackmustinctur und dann eine gleiche Menge kohlensaures Wasser. Beide Flüssigkeiten nehmen dieselbe violette Färbung an. Setzt man nun zu der einen eine beliebige Menge doppelt kohlensaures Natron, so geht diese violette Färbung ganz entschieden in Blau über, und man kann eine bedeutende Menge kohlensaures Wasser hinzufügen, ehe die violette Färbung wieder eintritt.

Sättigt man kohlensaures Kali oder Natron mit normaler Säure, so findet stellenweise lebhaftes Aufbrausen statt, ohne dass die blaue Farbe des Lackmus verändert wird. Verhindert man das Aufbrausen durch Verdünnen und gutes Umschütteln, so tritt, wie schon Gay-Lussac bemerkt hat, die weinrothe oder violette Farbe von Lackmustinctur erst dann ein, wenn $^{11}/_{20}$ oder 55 Proc. des kohlensauren Alkalis gesättigt sind; es sind also 5 Proc. Kohlensäure in Freiheit gesetzt, ehe die Wirkung eintritt, während sie in reinem destillirten Wasser in sehr kleinen Mengen die weinrothe Färbung hervorbringt. Offenbar verhindert die Gegenwart des doppelt kohlensauren Alkalis die Wirkung der Kohlensäure auf das Lackmuspigment, und es werden gleiche Mengen freier Kohlensäure mit und ohne Beimischung von doppelt kohlensaurem Natron ganz verschiedene Werthe geben.

Etwas Aehnliches ist sogar schon von starken Mineralsäuren bemerkt, und hier ist es wieder Gay-Lussac, welcher die Beobachtung machte, dass die Gegenwart von neutralem schwefelsauren Kali die Lackmustinctur minder empfindlich mache. Fast bei jeder alkalimetrischen Operation bemerkt man, dass der Farbenwechsel mit der zunehmenden Menge der gebildeten Salze weniger deutlich wird. Man hat von dieser Erscheinung noch keine befriedigende Erklärung gegeben.

---

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 94, S. 112.

Am passendsten scheint hier die merkwürdige Aeusserung von Bunsen*) herangezogen werden zu können, mit der er eine ähnliche Erscheinung erläutert: „Man sieht sich gezwungen, anzunehmen, dass die chemische Affinität die Resultirende der Anziehungskräfte ist, welche von allen im Beweise der chemischen Action vorhandenen Molekülen ausgeübt werden, mögen diese Moleküle an den chemischen Verbindungen theilnehmen oder nicht."

So hat das doppelt kohlensaure Natron nach unseren Begriffen keine Affinität mehr zu Kohlensäure, und dennoch hemmt es die Wirkung derselben auf Pigmente, wenn sie in seiner Wirkungssphäre zur Wirkung kommen sollen. Da in den meisten Fällen, wo Kohlensäure gemessen werden soll, noch doppelt-kohlensaures Natron vorhanden ist, wie bei natürlichen und künstlichen Mineralwässern, so wird uns gerade da die Methode im Stiche lassen, wo sie am nützlichsten sein könnte.

Thonerde.

§. 40.

Namen.	Formel.	Atom-gewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. N.-Ammon. = 1 Proc. Substanz.	1 CC. N.-Ammon. ist gleich
50. $\frac{1}{3}$ At. Thonerde	$\frac{Al_2O_3}{3}$	17,087	1,96 Grm. (empir.)	0,0196 Grm.
51. $\frac{1}{3}$ At. kryst. Kalialaun . .	$\frac{1}{3}(Al_2O_3) + KO + 4SO_3 + 24 Aq.$	158,12	18,18 Grm. (empir.)	0,1818

Die Thonerde hat sich bis jetzt allen Versuchen entzogen, durch eine leichte maassanalytische Operation bestimmt zu werden. Nun ist aber der Werth der verschiedenen Alaunsorten, Kalialaun, Ammoniakalaun, schwefelsaure Thonerde ganz proportional ihrem Gehalte an Thonerde, und es muss ein Verfahren wünschenswerth sein, den relativen Werth der Thonerdesalze zu bestimmen. Die hier mitzutheilende Bestimmungsart eignet sich zu technischen Zwecken, indem sie bei analytischen Arbeiten aus mehreren Gründen nicht Platz greifen kann. Erstlich ist bei Mineralanalysen die Thonerde meistens mit fremden Stoffen vereinigt, von denen sie erst getrennt werden muss, sodann wird sie niemals als neutrales Salz, sondern in alkalischer oder saurer Lösung erhalten. Hat man sie aber einmal rein ausgeschieden, so ist das Wägen der sicherste und kürzeste Weg.

Wenn man zu den sauer reagirenden Metallsalzen von Zink, Mangan, Eisenoxydul und anderen aus der Zinkreihe Lackmus hinzubringt, und

*) Gasometrische Methoden S. 266.

dann durch Ammoniak oder Kali theilweise fällt, so dauert es nicht lange, dass die rothe Farbe der Lackmustinctur in Blau übergeht. Der Farbenwechsel bezeichnet den Anfang der Fällung.

Wenn man dagegen die Lösung eines neutralen Thonerdesalzes, wie von gemeinem Kalialaun, mit Lackmustinctur versetzt, so wird diese stark geröthet, wie von freier Säure. Setzt man nun Kali, Natron oder Ammoniak hinzu, so wird zwar die Thonerde in reichlichen Massen gefällt, allein die Lackmustinctur bleibt roth, bis die letzte Spur der Thonerde ausgefällt ist. Alsdann geht sie plötzlich in Blau über. Der Farbenwechsel bezeichnet also hier das Ende der Fällung.

Da die Thonerde selbst farblos ist, so hindert sie nicht die Wahrnehmung der Farbe, und auf dieses Verhalten gründet sich das neue Verfahren.

Es scheint für technische Zwecke am passendsten zu sein, sämmtliche Thonerdesalze mit Kalialaun zu vergleichen, da es das am längsten und allgemeinsten bekannte und angewendete Thonerdesalz ist. Es würde unzweckmässig sein, die Thonerde als Grundlage zu nehmen, da oft Techniker, welche Tausende von Centnern Alaun erzeugen, reine Thonerde niemals vor Augen gehabt haben. Man muss sich deshalb als Urmaass reinen Kalialaun verschaffen, und käuflichen wenigstens auf einen Ammoniakgehalt prüfen.

Die Messung geschieht am besten mit verdünntem Ammoniak, und zwar kann dies eine beliebige Stärke haben, da man den Titre gegen Kalialaun nimmt.

Man wäge 5 Grm. reinen Kalialaun ab, löse ihn in 400 bis 800 CC. warmen Wassers und setze 2 bis 3 CC. Lackmustinctur hinzu.

Das Ammoniak kann man aus gewöhnlichem Salmiakgeist durch Vermischen mit dem vier- bis fünffachen Volum Wasser herstellen. Man fülle eine Bürette damit an, bringe die roth gefärbte Alaunlösung darunter, und lasse das Ammoniak unter Umschwenken hineinlaufen, bis man die Einfallstelle des Ammoniaks nicht mehr durch eine blauere Farbe von der umgebenden Flüssigkeit unterscheiden kann. Man erhält so den Titre der Ammoniakflüssigkeit für 5 Grm. Kalialaun.

Die Thonerdegehalte zweier verschiedener Alaunsorten verhalten sich wie die zur Fällung gleicher Mengen verbrauchten Volumina Ammoniak.

Zu den folgenden Versuchen wurde Normal-Ammoniak angewendet.

5 Grm. Kalialaun, in obiger Weise behandelt, erforderten

1. 27,5 CC. Normal-Ammoniak,
2. 27,5 „ „ „

Die Zahl 27,5 ist also der Titre für das vorhandene Ammoniak, welches im vorliegenden Falle normal war.

Um den Werth der käuflichen schwefelsauren Thonerde gegen Alaun festzustellen, wurden 5 Grm. derselben in gleicher Art gefällt und in zwei Versuchen

1. 36,6 CC. Normal-Ammoniak
2. 36,8 " " "

im Mittel 36,7 CC. verbraucht. Es verhält sich also der Thonerdegehalt des gemeinen Alauns zu jenem der schwefelsauren Thonerde (sogenannter concentrirter Alaun von Wiesmann) wie 27,5 : 36,7. Setzen wir den gemeinen Alaun gleich 100 Procent, so ist

$$27{,}5 : 36{,}7 = 100 : x.$$

Die schwefelsaure Thonerde ist also gleich

$$\frac{36{,}7 \,.\, 100}{27{,}5} = 133{,}46 \text{ Procent Kalialaun.}$$

Man hat demnach für gleiche Mengen Substanz die verbrauchten CC. Ammoniak mit 100 zu multipliciren, durch den Titre des Kalialaun zu dividiren, um den Werth der Substanz in Procenten Kalialaun zu erhalten.

Enthält ein Salz mehr Thonerde als der Kalialaun, so geht es über 100 Proc., und umgekehrt, darunter. Obige Division kann man erleichtern, wenn man das Ammoniak so stellt, dass sein Titre eine ganze Zahl mit Nullen am Ende ist. Würde man von obigem Ammoniak 275 CC. zu 1 Litre verdünnen, so würde für 5 Grm. Substanz 1 CC. = 1 Proc. Kalialaun sein.

Thonerdehaltige Flüssigkeiten, sogenannte Beizen, können in gleicher Art auf ihren Gehalt geprüft werden. Sie enthalten meistens freie Säure, welche man nicht mit Hülfe von Lackmustinctur bestimmen kann, da auch das abgestumpfte Thonerdesalz stark sauer reagirt; man misst 50 CC. der Flüssigkeit ab, bringt sie in ein klares Glas mit unverkratztem Boden, stelle dies auf schwarzes Papier und setze nun ein beliebig verdünntes Ammoniak vorsichtig hinzu, bis sich die erste Spur von Ausscheidung der Thonerde zeigt. Jetzt erst setze man Lackmustinctur hinzu, und fälle in bekannter Art aus der Bürette. Hierbei ist eigentlieh ein kleiner Fehler begangen, da neutrale Thonerdesalze mit den ersten Tropfen Ammoniak keinen Niederschlag geben. Ein Mittel diesen Fehler zu beseitigen, ist von Erlenmeier und Löwinstein angegeben worden und S. 127 mitgetheilt.

Da 50 CC. das zehnfache Gewicht von 5 Grm. sind, so müsste man eigentlich die abgelesenen CC. erst mit 10 dividiren, dann mit 100 multipliciren und dann durch den Titre des Ammoniaks dividiren; beides vereinigt sich darin, dass man die abgelesenen CC. mit 10 multiplicirt und dann durch den Titre dividirt.

Gesetzt, man habe auf 50 CC. einer Flüssigkeit vom ersten Moment der Thonerdeausscheidung 97,5 CC. Ammoniak gebraucht, so ist der Thonerdegehalt äquivalent mit $\frac{975}{27{,}5}$ oder 35,45 Proc. Kalialaun.

Da wir bei obigen Versuchen Normal-Ammoniak angewendet haben, so können wir prüfen, ob die Zersetzung glatt aufgeht, und ob wir nach dem System die Thonerde berechnen können, oder in der Fällung eine Unregelmässigkeit vorkommt, welche die systematische Behandlung stört.

Das Atomgewicht der Thonerde beträgt 51,26; da 1 At. Thonerde 3 At. Schwefelsäure sättigt, so können wir von obiger Zahl nur den dritten Theil oder 17,087 ansetzen, und 1 CC. Normal-Ammoniak würde 0,017087 Grm. Thonerde repräsentiren. Werden die 27,5 CC. mit dieser Zahl multiplicirt, so erhalten wir 0,46989 oder 0,47 Grm. Thonerde in 5 Grm. Alaun = 9,4 Proc., während der Alaun 10,83 Proc. Thonerde enthält. Wir haben also gegen das System zu wenig Ammoniak gebraucht, d. h. es ist nicht alle Schwefelsäure der Thonerde ans Ammoniak getreten, sondern, wie dies auch bekannt ist, als basisch schwefelsaure Thonerde gefällt worden.

Drehen wir die Sache um, so erfahren wir empirisch, mit welcher Zahl wir die Cubikcentimeter Ammoniak hätten multipliciren müssen, um den richtigen Thonerdegehalt zu finden.

Die 5 Grm. Alaun enthalten 0,54 Grm. Thonerde. So ist 27,5 x $= 0,54$; also $x = \frac{0,54}{27,5} = 0,0196$.

Es wäre also 1 CC. Normal-Ammoniak = 0,0196 Grm. Thonerde statt der systematischen Zahl 0,017087.

Will man durch die Bürette sogleich die Procente an Kalialaun erhalten, so müsste man $\frac{5 \,.\, 100}{27,5}$ oder 18,18 Grm. Substanz abwägen, denn $5 : 27,5 = x : 100$; woraus $x = 18,18$; das heisst also, man hat das zu prüfende Salz im Gewichte von 18,18 Grm. abzuwägen, alsdann ist jedes Cubikcentimeter Normal-Ammoniak gleich einem Procente krystallisirtem Kalialaun. Diese Menge ist absolut etwas gross, und man kann ebensogut 9,09 Grm. abwägen und jeden Cubikcentimeter Normal-Ammoniak für 2 Proc. Kalialaun berechnen.

Wollte man den Werth in Thonerde erhalten, so führt uns dazu eine ähnliche Berechnung. Obige 5 Grm. Kalialaun enthalten $\frac{5 \,.\, 51,26}{474,37}$ oder 0,54 Grm. Thonerde. Diese erforderten 27,5 CC. Normal-Ammoniak; es würden also $\frac{100 \,.\, 0,54}{27,5}$ oder 1,96 Grm. gerade 100 CC. Normal-Ammoniak erfordern, und man hätte 1,96 Grm. Substanz abzuwägen, um die verbrauchten Cubikcentimeter direct als Procente der Thonerde zu erhalten.

Es ist hier noch ein besonderes Verhalten der Thonerdereihe zu erwähnen. Wenn man zu einem neutralen Salze der Reihe, z. B. zu einer Lösung von Kalialaun verdünntes Ammoniak tropfenweise zufügt, so entsteht kein Niederschlag, oder er löst sich sogleich wieder auf. Die gefällte Thonerde löst sich in dem unzersetzten Alaun zu einem basischen Salze auf; dasselbe thuen Eisenchlorid und die anderen Salze der Reihe. Es verhält sich also auch hier der unzersetzte Alaun wie eine freie Säure. Etwas Aehnliches bemerkten wir schon bei der Kieffer'schen Methode, dass nämlich das Kupferoxyd-Ammoniak mit Alaun und seinen Geschwistern

anfänglich keinen Niederschlag giebt. Dies hat für uns die unangenehme Folge, dass man die freie Säure in Alaunlaugen und ähnlichen in keiner Art scharf bestimmen kann. Mit Pigmenten wirkt der ganze Alaun als Säure bis zu seiner vollkommenen Zersetzung, und die anfangende Zersetzung können wir nicht wahrnehmen, weil dabei noch keine Fällung eintritt. Es liegt dies in der innersten Natur der Körper, und erscheint auch wieder natürlich, dass wir zwei freie Säuren, nämlich den Alaun und die wirkliche Säure, nicht neben einander einzeln durch dasselbe Mittel bestimmen können.

E. Erlenmeier und G. Löwinstein haben diese Methode angewendet und ausgebildet. Sie wendeten reines Kali statt des Ammoniaks an, und fanden, dass die verbrauchte Menge desselben der theoretischen um so näher komme, je verdünnter die Alaunlösung war, wahrscheinlich, weil in verdünnter Lösung weniger basisch schwefelsaure Thonerde gebildet wird; also mehr Schwefelsäure zur Sättigung kommt. Titrirt man blau und kocht, so wird die Flüssigkeit wieder roth; aber dennoch erhält man auch bei langem Kochen keine vollständige Zersetzung der basisch schwefelsauren Thonerde. Um diese Klippe zu vermeiden, verwandeln sie die schwefelsaure Thonerde in Chloraluminium, indem sie mit einem kleinen Ueberschuss von Chlorbaryum fällen. Den schwefelsauren Baryt braucht man nicht durch Filtration zu trennen, weil er eine bequeme Unterlage giebt, den Farbenwechsel zu erkennen. Diese Modification ist gewiss recht zu empfehlen, da in diesem Falle die Thonerde rein niederfällt.

Um die freie Säure einer Thonerdelösung zu bestimmen, schlagen dieselben Verfasser vor, die Lösung mit frisch gefälltem reinen phosphorsauren Bittererde-Ammoniak zu kochen. Aus schwefelsaurer Thonerde und diesem Salze entsteht unlösliche neutrale phosphorsaure Thonerde und schwefelsaures Bittererde-Ammoniak, von denen das letzte Salz ebenfalls neutral reagirt, und das erste als unlöslich überhaupt nicht reagirt. Reiner Alaun giebt so zersetzt eine ganz neutrale Lösung, und jede vorher vorhandene Menge freier Säure bleibt frei und lässt sich messen.

Essigsäure. §. 41.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Kali = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalkali ist gleich
52. Wasserleere Essigsäure . .	$C_4H_3O_3$	51	5,1 Grm.	0,051 Grm.
53. Eisessig . . .	$C_4H_3O_3 + HO$	60	6	0,060

Bei den verschiedenen Arten der Essigsäure ist die maassanalytische Methode mehr als bei anderen Säuren angezeigt, weil das specif. Gewicht hier von so geringer und unsicherer Bedeutung ist. Enthalten aber die Flüssigkeiten noch andere Stoffe, welche sie leichter oder schwerer als reines Wasser machen, wie Extractivstoff, Weingeist, Holzgeist, Aceton, so ist die Maassmethode die einzige sichere und zugleich rasch fördernde. Ich fange mit den farblosen Essigen an.

Officineller *Acetum concentratum.*

5 CC. wogen 5,204 Grm., woraus das specif. Gewicht zu 1,0408 sich herausstellt. Mit der aräometrischen Wage bestimmt, fand es sich zu 1,042.

Die in gleicher Art abgefassten 5 CC. forderten

1. 27 CC. Normalkali,
2. 27,05 „ „
3. 27 „ „

Nehmen wir die Mehrzahl der Versuche zu 27 CC., so geben diese, da das Atom der wasserleeren Essigsäure, $C_4H_3O_3$, = 51 ist, 27 mal 0,051 = 1,377 Grm. wasserleere Essigsäure oder 26,46 Proc.

Da das specif. Gewicht des *Acetum concentratum* immer nahe an 1,04 steht, so kann man für pharmaceutisch-chemische Zwecke auch den *Acetum concentratum* mit der Pipette abmessen, statt ihn abzuwägen. Da nach unserem System 51 Grm. wasserleere Essigsäure 1 Litre Normalkali, also 5,1 Grm. genau 100 CC. Normalkali sättigen würden, so hätten wir diejenige Menge abzumessen, welche gerade 5,1 Grm. wiegt. Diese ist aber $\frac{5,1}{1,04} = 4,904$ CC. Wir können also ohne grosse Gefahr 4,9 CC. *Acetum concentratum* herauspipettiren und diese mit Normalkali bestimmen.

Vom obigen Essig wurden 4,9 CC. genommen und darauf genau 26,4 CC. Normalkali verbraucht. Der Procentgehalt ist also 26,4, fast genau wie oben.

Die preussische Pharmacopoe verlangt für *Acetum concentratum* einen Gehalt von 25 Proc. wasserleerer Essigsäure.

Ueber *Acetum glaciale* habe ich eine Reihe Versuche in meinem Commentar zur preussischen Pharmacopoe (2. Aufl., 1. Bd., S. 29) mitgetheilt, auf welche ich hier verweise. Sie zeigen die leichte Anwendbarkeit der Methode auf diese flüchtige Säure.

Ich bemerke noch, dass der Farbenübergang bei schwachen Säuren nicht so rasch und deutlich ist, als bei starken, indem hier auch die letzte Spur noch freier Säure das Lackmuspigment stark röthet.

Bei der Essigsäure gehe man bis auf die vollständig blaue Farbe, d. h. bis ein Tropfen der Kaliflüssigkeit in der bereits gefärbten Flüssigkeit nicht mehr als ein blauer Flecken erscheint.

Der farblose oder schwach gefärbte Spritessig kann ebenfalls direct

mit Normalkali abgelesen werden. Ein guter gewöhnlicher Essig hat ein specif. Gewicht von 1,01 bis 1,011. Wollte man nun 5,1 Grm. herauspipettiren, so müsste man $\frac{5,1}{1,011} = 5,04$ CC. herausnehmen. Wenn man die $^4/_{100}$ CC. vernachlässigt, so stellt sich die einfache praktische Formel heraus, dass, wenn man 5 CC. Essig herauszieht, die verbrauchten CC. Normalkali gerade die Procente an wasserleerer Essigsäure angeben. Nimmt man 10 CC. Essig, so hat man natürlich die verbrauchten CC. zu halbiren.

Ein ganz klarer Schnellessig wurde zu diesen Versuchen verwendet.

1. 10 CC. = 11,8 Normalkali = 5,9 Proc.
2. 5 „ = 5,9 „ = 5,9 „
3. 5 „ = 5,9 „ = 5,9 „

Bei stark gefärbten Essigen, wie Fruchtessig, Bordeauxessig, Holzessig lässt jedoch die Methode in dieser Form im Stich. Bei Holzessig entsteht eine schwarzbraune Färbung, welche gar nichts mehr erkennen lässt. In diesem Falle hilft man sich mit Lackmuspapier.

Nachdem man die Flüssigkeit abpipettirt hat, macht man einen Strich auf blaues Lackmuspapier, um die vollständige Wirkung der unvermischten Säure zu erkennen. Dann lässt man unter Umrühren das Normalkali hinzufliessen. Zum Rühren bediene man sich des Büschels der Fahne einer Feder, welche selbst nach dem Abstreichen am Glase noch feucht genug ist, um einen Strich auf dem Lackmuspapier zu machen. Man wiederholt nun die Striche so häufig, als es die Erscheinung fordert, d. h. gegen Ende häufiger, fast nach jedem Tropfen Zusatz. Man hält die Operation für beendigt, wenn das blaue Lackmuspapier nicht mehr geröthet und das rothe noch nicht gebläuet wird. Bei sehr brandigem Holzessig ist aber auch diese Erscheinung schwer zu erkennen und es bleibt ein unwillkommener Spielraum in der Beurtheilung übrig. Ich kann deshalb die von Carl Mohr gefundene Bestimmungsmethode des Säuregehaltes in Holzessig als sehr zweckmässig empfehlen.

Er kocht den gewogenen oder gemessenen Holzessig mit einer gewogenen und überschüssigen Menge kohlensauren Baryts, bis alle Kohlensäure verjagt ist, dann filtrirt er von dem übrigen kohlensauren Baryt ab. Die dunkelbraune Lauge mit dem essigsauren Baryt läuft ab und ein schwach gefärbter kohlensaurer Baryt bleibt übrig. Man hat nur die Menge dieses letzteren zu bestimmen. Es geschieht dies durch Abmessen mit überschüssiger Normalsalpetersäure und Normalkali.

Statt des kohlensauren Baryts kann man sich des als Titresubstanz empfohlenen kohlensauren Kalkes sehr zweckmässig bedienen, der in Säuren noch leichter löslich ist, als der kohlensaure Baryt. Der auf dem Filtrum übrig bleibende kohlensaure Baryt oder Kalk wird in ein Becher-

glas gebracht, Lackmustinctur zugefügt, dann mit Normalsalpetersäure und Normalkali übersättigt und zurückgemessen.

Den Werth des abgewogenen kohlensauren Kalkes kennt man in CC. Normalsäure, nämlich 1 Grm. kohlensaurer Kalk = 20 CC. Normalsäure; zieht davon die auf den Rest verbrauchten CC. Säure ab, so behält man diejenige Menge, welche das Aequivalent der Essigsäure ist.

Wegen der schwach sauren Eigenschaft der Essigsäure und der häufigen Färbung ist gerade die Kieffer'sche Methode bequem anzuwenden. Eine Reihe von Versuchen hat die übereinstimmendsten Resultate gegeben. Es ist nur zu bemerken, dass man die Essigsäure verdünnen muss. Ohne dies entsteht gar keine Trübung, weil sich das gefällte Kupferoxydhydrat in dem gebildeten essigsauren Kupferoxyd auflöst. Die Verdünnung muss so stark sein, dass beim Eintröpfeln von Kupferoxyd-Ammoniak an der Einfallstelle eine deutliche Trübung stattfindet, die erst durch Schütteln verschwindet. Hat man dies nicht beachtet, so kann man in die stark alkalische Reaction kommen, ohne einen Niederschlag gesehen zu haben. Man bediene sich eines Becherglases mit klarem unverkratzten Boden, halte eine möglichst schwarze Unterlage unter das Glas, und beobachte von oben nach unten durch die Flüssigkeit hindurch. Man wird selten um einen Tropfen im Unklaren bleiben. Um jedesmal bis zu demselben Punkte zu gehen, kann man einen solchen Niederschlag zum Vergleich darneben stehen lassen. Die Verdünnung hat noch den Vortheil, dass keine dicke Flocken entstehen, die bei noch saurer Flüssigkeit sich erst später lösen. Bei Essigfabriken ist diese Bestimmung besonders zu empfehlen, jedoch dürfen keine Säuren vorhanden sein, die mit Kupferoxyd ein unlösliches Salz bilden, wie Weinsäure, Kleesäure, Phosphorsäure und ähnliche.

---

§. 42. Weinsäure.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-kali = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalkali ist gleich
54. Wasserleere Weinsäure . .	$C_4 H_2 O_5$	66	6,6 Grm.	0,066 Grm.
55. Krystallisirte Weinsäure . .	$C_4 H_2 O_5 + HO$	75	7,5	0,075

Die krystallisirte Weinsäure hat die Formel $C_4 H_2 O_5 + HO = 75$. Es sind also die CC. Normalkali mit 0,075 zu multipliciren.

1. 2 Grm. kryst. Weinsäure = 26,9 CC. Normalkali = 2,0175 Grm. Weinsäure,
2. 2 „ „ „ = 26,9 „ „ = 2,0175 Grm. Weinsäure,
3. 3 „ „ „ = 40,3 „ „ = 3,0225 Grm. Weinsäure.

Es ist hierbei ein kleiner Ueberschuss erhalten worden, dessen Ursache sich nicht gleich ermitteln liess. Da aber die Differenz nur etwas über ½ Proc. beträgt, so kommt sie in diesem Falle nicht über die einer guten Gewichtsanalyse.

Weinstein. §. 43.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-kali = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalkali ist gleich
56. Weinstein . .	$KO + 2 C_4 H_2 O_5 + HO$	188,11	18,811 Grm.	0,18811 Grm.

Man wägt das Weinsteinpulver ab, übergiesst es in einem weiten Glase mit heissem destillirten Wasser, setzt Lackmustinctur zu und lässt Normalkali aus der Bürette bis zur blauen Farbe einlaufen.

Kalkfreier reiner Weinstein von Nüscheler in Zürich, in warmer Zimmerluft getrocknet.

1. 1 Grm. = 5,3 CC. Normalkali,
2. 1 „ = 5,3 „ „
3. 2 „ = 10,6 „ „
4. 2 „ = 10,6 „ „

Da das Atomgewicht des krystallisirten Weinsteins 188,11 ist, so werden die CC. Normalkali mit 0,18811 multiplicirt.

Es ist demnach erhalten worden:

1. 0,997 Grm. für 1 Grm.,
2. 0,997 „ „ 1 „
3. 1,994 „ „ 2 „
4. 1,994 „ „ 2 „

Es lässt sich demnach der Weinstein sehr scharf alkalimetrisch bestimmen.

2 Grm. gewöhnlicher venetianischer Weinstein:

1. 9,7 CC. Normalkali = 1,82466 Grm. = 91,23 Proc.,
2. 9,7 „ „ = 1,82466 „ = 91,23 „

Roher weisser Weinstein in Krusten.

1. 2 Grm. = 9,2 CC. = 1,7306 Grm. = 86,53 Proc.,
2. 2 „ = 9,2 „ = 1,7306 „ = 86,53 „

Der rohe Weinstein nimmt bei der Sättigung eine grüne Farbe an, welche sehr charakteristisch ist und mit grosser Schärfe das Ende der Sättigung anzeigt. Da der Weinstein schwer löslich ist, so muss man die Flüssigkeit jedesmal nach dem Grünwerden eine Zeit lang erhitzen, ob sie nicht wieder durch noch ungelösten Weinstein in die rothe Farbe übergehe.

Um die Procente an reinem Weinstein direct zu erhalten, musste man 18,811 Grm. Weinstein abwägen. Da diese Menge jedoch absolut zu gross ist, so könnte man die Hälfte, 9,4 Grm., oder $^1/_4$ davon = 4,7 Grm. abwägen und die erhaltenen CC. mit 2 oder 4 multipliciren.

Von dem letzten rohen Weinstein wurden 4,7 Grm. abgewogen und zu deren Sättigung 21,7 CC. Kali verbraucht. Dies 4 mal genommen macht 86,8 Proc., welches mit obiger Zahl genau genug stimmt.

An dieser Stelle ist es passend einzuschalten, dass auch die freie Säure saurer Säfte, der Trauben, Johannisbeeren, Stachelbeeren, Citronen, des Weins, in gleicher Weise gemessen werden kann. Es ergiebt diese Bestimmung die Quantität der Säure, aber nicht ihre Natur, welche in anderer Weise festgestellt werden muss. Kennt man bereits die Natur der Säure, so hindert nichts, die Berechnung auf die bestimmte Säure zu stellen. In vielen Fällen ist die Natur der Säure gleichgültig, und es kommt nur darauf an, die Menge zu wissen, wie z. B. beim Entsäuren von Weinen aus geringen Jahrgängen. Das Entsäuren geschieht bekanntlich durch Zusatz von *Kali carbonicum* oder *tartaricum*. Es ist gut, hier einen Anhalt zu haben, da man durchaus nicht alle Säure wegnehmen darf. Es ist passend, ein conventionelles Maass zu gebrauchen, d. h. festzustellen, wie viel CC. Normalkali man zur Sättigung von 100 CC. der sauren Flüssigkeit oder Substanz gebraucht. Wäre z. B. Wein oder Most zu prüfen, so hätte man 100 CC. abzumessen und mit Lackmus versetzt blau zu titriren. Häufig enthalten die natürlichen sauren Säfte schon einen Farbestoff, welcher gegen Alkali Farbenwandel zeigt. In diesem Falle tritt meistens eine grüne statt einer blauen Farbe ein, die aber fast noch erkennbarer ist.

Frische Trauben kann man als solche, oder auch den ausgepressten Saft prüfen, was in diesem Falle freilich eine andere Bedeutung hat. Die zerquetschten Beeren koche man mit destillirtem Wasser und lasse, nach

Zusatz von Lackmus, das Kali zutröpfeln. So erforderten 40 Grm. Traubenbeeren von dem Jahre 1854 7,6 CC. Normalkali, also 100 Grm. Trauben = 19 CC. Normalkali. Wollte man von dieser Säure so viel abstumpfen, dass nur 10 CC. Normalkali gesättigt wurden, so hatte man auf 100 Grm. 9 mal 0,06911 = 0,622 Grm. kohlensaures Kali zuzusetzen, also auf 100 Kilo 622 Grm.

Ermittelt man den Säuregehalt eines edlen und wohlschmeckenden Weines, so erhält man einen Maassstab, wie viel Säure man darin zu lassen habe. Hätte man die Säure eines bereits fertigen Weines gemessen, so würde die Menge des zuzusetzenden kohlensauren Kalis aufs Hectolitre sich ohne Weiteres ergeben.

Citronensäure. §. 44.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-kali = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalkali ist gleich
57. Wasserleere Citronensäure	$C_4 H_4 O_4$	60	6 Grm.	0,060 Grm.
58. Krystallisirte Citronensäure	$C_4 H_4 O_4 + HO$	69	6,9	0,069

Die krystallisirte käufliche Citronensäure hat die Formel $C_4 H_4 O_4 + HO$ und das Atomgewicht 69.

2 Grm. derselben forderten 28,8 CC. Normalkali. Dies macht 28,8 mal 0,069 = 1,9872 Grm. statt der genommenen 2 Grm.

2 Grm. derselben, mit Campechenholztinctur versetzt, forderten 29 CC. = 2,001 Grm. statt 2 Grm.

§. 45. Kleesäure und Kleesalz *(Oxalium)*.

Substanz.	Formel.	Atom-gewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-kali = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalkali ist gleich
59. Wasserleere Kleesäure . .	C_2O_3	36	3,6 Grm.	0,036 Grm.
60. Krystallisirte Kleesäure . .	$C_2O_3 + 3HO$	63	6,3	0,063
61. Kleesalz . . .	$KO + 2C_2O_3 + 3aq.$	146,11	14,611	0,14611
62. Vierfach kleesaures Kali . .	$KO + 4C_2O_3 + 3aq.$	218,11	21,811	0,21811

Es bedarf keines Beleges, dass man freie Kleesäure mit Normalkali messen könne, da dieses auf jene gestellt ist. Wir gehen also zu sauren kleesauren Salzen über.

Ein aus dem Handel bezogenes käufliches Kleesalz wurde dieser Untersuchung unterworfen.

2 Grm. dieses Salzes erforderten in zwei ganz gleichen Versuchen 23,7 CC. Normalkali. Von der Voraussetzung ausgehend, dass das Kleesalz die gewöhnliche Zusammensetzung $KO + 2C_2O_3 + 3aq.$ = 146,11 habe, multiplicirte ich die 23,7 CC. mit 0,14611 und erhielt als gefunden 3,4628 Grm. statt 2 Grm., also bedeutend mehr, als angewendet wurde. Es ist daraus einleuchtend, dass das vorliegende Kleesalz nicht die gewöhnliche Zusammensetzung, sondern viel mehr freie Säure hatte. Um dies zu bestimmen, wurden 2 Grm. desselben Kleesalzes im Platintiegel geglüht, in kohlensaures Kali verwandelt und dies alkalimetrisch bestimmt. Es sättigte 7,7 CC. Normalkleesäure.

Obige 23,7 CC. Normalkali zeigen die freie Kleesäure an, und da das Atom der wasserleeren Kleesäure (C_2O_3) 36 wiegt, so stellen die 23,7 CC. Normalkali 23,7 mal 0,036 = 0,8532 Grm. Kleesäure vor.

Die 7,7 CC. Normalkleesäure, welche das Kali sättigten, stellen erstlich $7{,}7 \times 0{,}04711 = 0{,}36274$ Grm. wasserleeres Kali, und zweitens $7{,}7 \times 0{,}036 = 0{,}2772$ Grm. gebundene Kleesäure dar.

Wir haben also direct gefunden in 2 Grm. Salz:

freie Kleesäure . .	0,8532 Grm.,
gebundene Kleesäure	0,2772 „
wasserleeres Kali .	0,3627 „

Der Anblick dieser Zahlen zeigt schon, dass die freie Kleesäure dreimal so viel als die gebundene beträgt, dass also das Salz das von Wollaston im Jahre 1808 (*Philosoph. Transactions* von diesem Jahre, S. 99) entdeckte *Quadrioxalas Potassae* sei.

Addiren wir nämlich die beiden Portionen Kleesäure, so erhalten wir 1,1304 Grm. Kleesäure auf 0,3627 Grm. Kali, und dividiren wir jede dieser Zahlen durch ihr Atomgewicht, so ist $\frac{1,1304}{36} = 0,0314$ und $\frac{0,3627}{47,11} = 0,0077$; und hier ist der zweite Quotient im ersten viermal enthalten, denn 4 . 0,0077 ist 0,0308; folglich sind im Salze 4 Atom Kleesäure auf 1 Atom Kali enthalten. Addiren wir Kleesäure und Kali, so geben sie 1,4931 Grm. und diese von den angewendeten 2 Grm. abgezogen, lassen 0,5069 = 25,3 Proc. Wasser.

Das Wollaston'sche Salz mit 7 Atom Wasser (Gmelin, IV, S. 831) enthält aber 24,78 Proc. Wasser. Es findet also auch hier vollkommene Uebereinstimmung statt, und es geht daraus hervor, dass dieses als Kleesalz im Handel vorkommende Salz die Zusammensetzung des bis jetzt nur in den Lehrbüchern der Chemie bekannten Wollaston'schen Salzes hatte. Dies ist um so auffallender, als dieses Salz 56,65 Proc. Kleesäure, das eigentliche Oxalium aber nur 49,38 Proc. Kleesäure enthält. Dagegen enthält aber das Quadrioxalas 18,57 Proc. Kali, das Oxalium aber 32,23 Proc.

Eine Angabe über das Vorkommen dieses Salzes im Handel ist bereits von Berard gemacht worden und in Gmelin, IV., S. 831 aufgenommen.

Gebundenes Kali als Weinstein bestimmt.

1 CC. Normalkali oder Ammoniak = 0,04711 Grm. Kali.

§. 46. Die Methode gründet sich auf die Ausscheidung des Kalis als Weinstein, und Messen desselben durch normales Natron oder Ammoniak. Die ganze Sorge geht auf die richtige Ausscheidung des Weinsteins.

Wenn das zu bestimmende Kali in einer neutralen Verbindung ist, so dürfen keine Erden und Metalloxyde dabei sein, eine Bedingung, die gewöhnlich schon von selbst eintritt. Sollte es nicht der Fall sein, so fällt man mit kohlensaurem Natron, kocht, filtrirt und sättigt das überschüssige kohlensaure Natron mit Salzsäure, wobei man Lackmustinctur zu Hülfe nimmt. Ein kleiner Ueberschuss von Salzsäure oder kohlensaurem Natron schadet nicht.

Das gewogene Kalisalz wird in einer Porcellanschale in Wasser ge-

löst, dann setzt man ihm eine etwas überschüssige Menge doppelt weinsteinsaures Natron zu, und dampft im Wasserbade zur Trockne ein.

Alle neutrale Kalisalze setzen sich mit doppelt weinsteinsaurem Natron in Weinstein und ein lösliches Natronsalz um. Freie Mineralsäure ist deshalb zu vermeiden, weil sie lösend auf Weinstein wirkt, und kohlensaure Alkalien sind zu vermeiden, weil sie einen Theil des doppelt weinsauren Natrons sättigen, wodurch man über die vorhandene Menge der freien Weinsteinsäure im Unklaren ist. Das doppelt weinsteinsaure Natron mit 2 At. Wasser hat das Atomgewicht 190, und da das reinste neutrale Kalisalz mit dem grössten Kaligehalt Chlorkalium ist, mit dem Atomgewicht 74,57, so sind 3 Theile doppelt weinsteinsaures Natron auf 1 Thl. Kalisalz in jedem Falle hinreichend. Hat man schwefelsaures Kali oder eine Verbindung, die entschieden noch Natron enthält, so reicht man mit kleineren Mengen doppelt weinsteinsauren Natrons aus.

Es kommt nun darauf an, den Ueberschuss dieses Salzes wegzuschaffen. Dies geschieht durch Auswaschen mit einer kalt gesättigten Weinsteinlösung. Man bereitet diese Lösung mit kalkfreiem Weinstein und mit destillirtem Wasser durch Schütteln in einer Stöpselflasche, in welcher Lösung sich der Weinstein leicht absetzt. Die Lösung ist dem Schimmeln unterworfen, was dann beim Gebrauche eine Filtration nothwendig machte. Man bewahrt sie im Sommer im Keller. Die Flasche enthält immer einen Ueberschuss von Weinstein.

In dieser Lösung lösen sich alle Salze wie in reinem Wasser, nur der Weinstein nicht, und man hat also darin ein Mittel, die übrigen Salze zu entfernen.

Die getrocknete Salzmasse lasse man vollständig erkalten, und zerreibe sie in der Schale mit Weinsteinlösung zu einem Brei, spült diesen auf ein kleines Filtrum und wäscht mit Weinsteinlösung aus, wobei man den Trichter mit einer Glastafel bedeckt hält, um Verdunstung zu verhüten.

Die vollständige Entfernung des überschüssigen doppelt weinsteinsauren Natrons erkennt man an folgenden Zeichen.

Man pipettirt 10 CC. Weinsteinlösung ab, versetzt sie mit Lackmus und titrirt sie mit einzelnen Tropfen Normalkali blau. Man braucht 6 bis 8 Tropfen Normalkali auf 10 CC. Weinsteinlösung. Von der zuerst ablaufenden Flüssigkeit pipettire man ebenfalls 10 CC. in ein Glas und titrire sie mit Normalkali blau.

Gebraucht man zuerst mehr als 6 bis 8 Tropfen, etwa 25 bis 30, so hat man hieran ein Zeichen, dass eine genügende und überschüssige Menge doppelt weinsteinsaures Natron vorhanden war. Gebraucht man aber gleich im Anfang nur 6 bis 8 Tropfen, so ist der Versuch zweifelhaft, indem nun blos Weinstein vorhanden ist. Man kann den Versuch wieder in Ordnung bringen, wenn man alle Flüssigkeit mit gepulvertem doppelt weinsteinsaurem Natron versetzt, einige Zeit bedeckt stehen lässt und dann wieder auf dasselbe Filtrum bringt, bis die ablaufende Flüssig-

keit mehr als blos 6 bis 8 Tropfen Normalkali zur blauen Farbe gebraucht. Wenn man die filtrirte Füssigkeit jedesmal weggiesst, so sieht man an der abnehmenden Zahl der Tropfen, dass man sich dem Auswaschen des doppelt weinsteinsauren Natrons nähert, und wenn zuletzt 10 CC. Waschwasser eben so viel Normalkali erfordern, als die reine Weinsteinlösung, so ist das Auswaschen beendigt.

Man bringt jetzt das Filtrum mit dem Weinstein in ein Becherglas, setzt Lackmustinctur zu und erwärmt bis zum Kochen, damit sich der Weinstein grösstentheils löse. Jetzt lässt man Normalkali zufliessen, bis die violette Farbe stehen bleibt. Jeder CC. ist gleich $\frac{1}{1000}$ At. Kali oder Kalisalz.

1 Grm. Chlorkalium in dieser Weise in Weinstein umgesetzt, erforderte 13,4 CC. Normalkali. Das Atom des Chlorkaliums ist 74,57, also haben wir erhalten 13,4 $\times$ 0,07457 = 0,999238 Grm. Chlorkalium statt 1 Grm.; oder auf Kali berechnet 13,4 $\times$ 0,04711 = 0,6312 Grm. Kali; berechnet 0,632 Grm.

2 Grm. Chlorkalium in Weinstein verwandelt, erforderten 26,8 CC. Normalnatron. Dies giebt 1,9985 Grm. Chlorkalium statt 2 Grm., und 1,2625 Grm. Kali statt 1,264 Grm.

Man kann bei diesen Versuchen Normalnatron dem Kali vorziehen, weil unter Umständen die Flüssigkeiten zu dem Versuche zurückgebracht werden müssen, wo dann ein Gehalt an Kali hinderlich wäre.

Das Filtrum ist allerdings mit Weinsteinlösung benetzt, allein seine Wirkung ist höchst unbedeutend. Ein Filtrum von 115^{mm} Durchmesser mit Weinsteinlösung benetzt und bedeckt ablaufen gelassen, wurde bei Zusatz von Lackmus durch 1 Tropfen Normalkali gebläuet.

Der Weinstein hat vor vielen anderen Salzen die Eigenschaft der Ueberschmelzung, d. h. in Flüssigkeiten, in denen er ihrer Temperatur nach nicht gelöst bleiben kann, lange gelöst zu bleiben und sich erst sehr langsam abzusetzen. Seine erste Absetzung in den Weinfässern, die Jahre lang dauert, giebt davon das schönste Beispiel. Aus diesem Grunde haben andere Methoden der Fällung immer zu geringe Resultate gegeben. Wenn man eine mit doppelt weinsteinsaurem Natron gesättigte Lösung auch noch ferner mit Weinstein sättigt, so erhält man eine Flüssigkeit, welche mit neutralen Kalisalzen sogleich starke Niederschläge von Weinstein bildet. Da aber wegen der Schwerlöslichkeit des doppelt weinsteinsauren Natrons viel Wasser vorhanden ist, so setzt sich der Weinstein, trotzdem dass alle Flüssigkeiten damit gesättigt sind, dennoch nicht sogleich ab, und man erhält durch Titriren des Niederschlags zu schwache Resultate.

Es wurde ferner versucht, den abgesetzten Weinstein durch seine Höhe in einer Glasröhre zu bestimmen. Auch dies Verfahren gab keine vergleichbare Zahlen. Es muss hier nothwendig das doppelt weinstein-

saure Natron ebenfalls in gesättigter Lösung angewendet werden, und es tritt wieder der Fall der langsamen Ausscheidung ein.

Ist das Kali in einer alkalischen Verbindung, so ist die Operation noch viel einfacher. Die alkalimetrische Operation genügt hierbei allein nicht, weil noch kohlensaures Natron vorhanden ist, was ebenfalls alkalimetrisch wirkt, und dennoch nicht gemessen werden soll. Dem Salpeterfabrikanten ist es mehr um das Kali als um das Natron zu thun. In diesem Falle bringe man die gewogene Probe in Lösung und sättige sie aus einem tarirten Glase mit gepulverter Weinsteinsäure unter Zuziehung von Lackmuspapier. Ist die Flüssigkeit aber genau gesättigt, so wäge man die verbrauchte Weinsteinsäure ab, und nehme dann noch eine gleiche Menge aus dem Glase und füge es der Probe zu. Dadurch sind Kali und Natron in doppelt weinsteinsaure Salze verwandelt. Man dampft zur Trockne ein, und zieht das Salzgemenge, wie oben, durch kaltgesättigte Weinsteinlösung aus, wodurch nur Weinstein übrig bleibt, der acidimetrisch gemessen wird.

Säuremessung im Harn.

§. 47. Die alkalimetrische Säuremessung der natürlichen sauren Reaction des Harns hat ihre besonderen Schwierigkeiten. Wie wir durch Liebig's Untersuchungen wissen, ist es die Harnsäure, welche einen Theil der Phosphorsäure in Freiheit setzt, und obgleich selbst kaum sauer reagirend, dadurch eine entschieden saure Reaction hervorbringt. Gesunder Menschenharn röthet das Lackmuspapier ganz deutlich und ebenso auch die Lackmustinctur. Es gelingt jedoch nicht, durch Zusatz von Lackmustinctur zum Harne und allmäligem Zutröpfeln von Probekali mit Bestimmtheit den Farbenwechsel zu erkennen, was wesentlich durch die natürliche Farbe des Harns verhindert wird. Es entsteht ein trüber Farbenton, in welchem die neu hinzufallenden Tropfen sich als eine entschieden tiefer gefärbte Stelle zu erkennen geben und fährt man mit Zutröpfeln fort, bis die ganze Flüssigkeit diesen Farbenton angenommen hat, so hat man längst die Neutralität überschritten, und erhält eine rothes Lackmuspapier stark bläuende Flüssigkeit. Dasselbe findet bei Fernambuk und Campechenholztinctur statt. In der Flüssigkeit selbst kann man das Eintreten der Neutralität nicht so scharf erkennen, dass man nicht nach Beendigung der Operation eine bereits alkalische Flüssigkeit erzeugt hat. Bei allen gefärbten Flüssigkeiten muss man sich des Lackmuspapiers bedienen. Ein solches Papier wird aus einem nicht mit Chlor gebleichten weissen Schreibpapiere durch Ueberpinselung der einen Seite mit einem wässerigen Lackmusauszuge (1 zu 6 Wasser) dargestellt. Ungeleimtes Papier ist entschieden minder gut. Die Flüssigkeit zieht tief hinein, und man sieht doch nur die Wirkung auf der oberen Fläche. Ungeleimtes Pa-

pier nimmt schon durch blosse Befeuchtung mit Wasser einen anderen Ton an.

Wenn das angewendete Papier Chlorbleiche hatte, so wird es nach dem Trocknen fleckig roth.

Das rothe Papier stellt man sich aus dem blauen durch Ueberpinselung mit einer schwachen Säure dar. Sehr zweckmässig ist es, über die blauen Bogen mit dem ausgedrückten sauren Pinsel an einem Lineal ganz gerade Striche zu ziehen, so dass eben so breite Streifen blau stehen bleiben, als der Pinsel roth streicht. Schneidet man nun einen rothen und blauen Streifen in der Mitte mit einer Scheere durch, so erhält man Streifen, die der Länge nach halb roth und halb blau sind. Diese geben in jeder Flüssigkeit sogleich eine bestimmte Anzeige.

Mit einem solchen Lackmuspapierstreifen prüfe man den Harn auf seine freie Säure. Man messe 50 oder 100 CC. Harn ab, bringe sie in ein offenes Becherglas und tauche eine kleine Feder von einem Feldhuhn oder einem anderen Vogel hinein, sowohl zum Rühren, als um die Striche damit auf Papier zu ziehen. Man ziehe nun zuerst mit der abgestrichenen Feder einen Querstrich über beide Papiere, um die natürliche Reaction des Harns zu sehen. Das blaue wird sogleich roth werden und das rothe unverändert bleiben. Man lässt nun 4 bis 5 Tropfen Aetzkali hinein, rührt um, und streicht mit der Feder wiederum quer über die beiden Farben. Indem man so von 4 zu 4 Tropfen weiter geht, bemerkt man die rothe Färbung allmälig schwächer werden und endlich ganz verschwinden. Man muss die Farbe gleich nach dem Streichen beurtheilen, indem auch die bereits blau gebliebenen Striche nach dem Trocknen roth werden, bekanntlich wegen der im Harne enthaltenen Ammoniaksalze. Sobald der frische Strich mit der Feder blau ist und einige Secunden so bleibt, höre man auf und lese ab. Die erhaltenen Zahlen geben nur den Säuregehalt im Aequivalent von Kali, aber nicht seiner Natur nach an. Allein dies ist bei pathologischen Untersuchungen, wo die saure Reaction des Harns ein Symptom ist, vollkommen genügend. Man erkennt das Ab- oder Zunehmen des Säuregehaltes in Folge eingeschlagener Diät, Bäder oder innerlicher arzneilicher Behandlung.

Nach dem Trocknen des Streifens sind alle Striche auf dem blauen Lackmuspapier entschieden roth geworden, und die letzten auf dem rothen Papiere blau, so dass diese Flüssigkeit scheinbar beide Reactionen zugleich gegeben hat.

§. 48.

Essigäther.

Substanz.	Formel.	Atom-gewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-kali = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalkali ist gleich
63. Essigäther . .	$C_8 H_8 O_4$	88	8,8 Grm.	0,088 Grm.

Der Essigäther wird durch verdünnte und warme Lösungen von ätzenden Alkalien leicht zersetzt, und es gehen essigsaures Alkali und Weingeist daraus hervor. Indem nun ein Theil des Alkalis durch die gebildete Essigsäure gesättigt wird, kann man aus der Bestimmung des nicht zersetzten die Menge des Essigäthers finden. Der Essigäther darf natürlich zu dieser Analyse nicht sauer sein, weil sonst freie Essigsäure als Essigäther in Rechnung käme. Da dieser Körper sehr flüchtig ist, so muss man solche Verfahrungsarten wählen, welche jeden Verlust durch das Wägen und Umgiessen zu vermeiden erlauben. Man verfahre in der folgenden Art.

Ein leichtes leeres Gläschen mit daneben liegendem Korke wird auf einer empfindlichen Wage ins Gleichgewicht gebracht, und von dem zu prüfenden Aether mit einer Pipette 3 bis 5 CC. hineingelassen, dann der Kork aufgesetzt und das Gewicht bestimmt. Wenn die Pipette richtig ist, so geben die Gramme, dividirt durch die Anzahl der CC., bekanntlich das specifische Gewicht. Diese Probe wird nicht zur Analyse genommen, sondern wenn der Essigäther sauer ist, um seine Säure wegzunehmen oder zu bestimmen. Man füge einige Tropfen Lackmustinctur hinzu, welche sich in diesem Falle röthet, und lässt nun aus der Bürette tropfenweis Probekali hinzufliessen, bis der letzte Tropfen blau macht. Wenn man die Tropfen eines CC. zählt, so erhält man in den gebrauchten Tropfen, weniger einen, ein Maass der freien Säure. Man kennt nun das Gewicht von einer bestimmten Anzahl CC. des Essigäthers. Wäre der Essigäther absolut rein, so würden 8,8 Grm. desselben genau 100 CC. Normalkali sättigen, daraus kann man leicht finden, wie viel Normalkali man zu nehmen habe, um selbst im Falle vollkommener Reinheit noch einen Ueberschuss an Kali zu haben. Man kann demnach auf jedes Gramm Aether 12 CC. Normalkali nehmen. Dies lässt man genau aus der Bürette in ein mit Glasstöpsel versehenes Glas fliessen, mit der Vorsicht, den Hals nicht zu benetzen. Nun saugt man wieder Aether in die Pipette, und lässt dieselbe Anzahl CC., als man vorher gewogen hat, in das Kali einlaufen, indem man die Spitze der Pipette

eintaucht. Man zieht die Pipette heraus, setzt den Glasstopfen fest auf, und schüttelt einige mal gut um. Anfänglich schwimmt der Aether auf der Kaliflüssigkeit, nach sehr kurzer Zeit verschwinden die trüb machenden Aethertröpfchen und die Flüssigkeit wird ganz klar. Man verbindet den Stopfen mit einer Schnur und stellt die Flasche an einen warmen Ort, oder legt sie in warmes Wasser. Zeit und Wärme können sich vollständig ersetzen, so dass es keine bestimmte Temperatur giebt, bis zu welcher man die Flüssigkeit erwärmen müsse. Nach 1 bis $1^1/_2$ Stunden kann man wieder öffnen, wo dann jede Spur des Geruches nach Essigäther verschwunden ist, sich häufig aber ein Geruch nach Birnäther zeigt, wenn der Aether aus nicht entfuseltem Weingeist bereitet worden ist.

Der zu diesen Versuchen verwendete Aether zeigte sich beim Oeffnen der Flasche vollkommen neutral; auf blauem Lackmuspapier abgetrocknet, machte er einen rothen Fleck. In einem Schüttelgläschen mit einem gleichen Volum des Wassers geschüttelt, gab er 8 Proc. an das Wasser ab. Das Gläschen fasste 10 CC. Aether und war in 100stel CC. getheilt, so dass man bequem 200stel ablesen konnte.

Ein Stöpselglas, welches bei 14° R. 11,773 Grm. destillirtes Wasser fasste, enthielt bei derselben Temperatur 10,622 Grm. Essigäther. Dies giebt ein specifisches Gewicht von 0,9022.

Von diesem Aether wurden 4,4 Grm. in eine Flasche gelassen, welche 54 CC. Normalkali enthielt, und gleich etwas Lackmustinctur zugesetzt. Nachdem das wohlverschlossene Glas eine Stunde lang warm gestanden hatte, wurde es geöffnet, und es zeigte sich jeder Geruch nach Essigäther verschwunden, dagegen bemerkte man einen deutlichen Geruch nach Birnäther. Die blaue Flüssigkeit wurde mit Normalkleesäure zwiebelroth gemacht, und dazu 6,8 CC. verbraucht. Es wären also 54 — 6,8 = 47,2 CC. Normalkali gesättigt worden. Diese berechnen sich zu 4,1536 Grm. Essigäther = 94,4 Proc.

Die Titrirung des Essigäthers ist keine von den schärfsten alkalimetrischen Operationen, wegen der Gegenwart des essigsauren Alkalis. Kommt nämlich Kleesäure zu dieser Lösung, so wird nach der Sättigung des freien Alkalis das essigsaure zersetzt, und die in Freiheit gesetzte Essigsäure bewirkt die Reaction. Da deren Menge überhaupt gering ist und dieselbe auch nicht stark auf Lackmus wirkt, so erscheint der Farbenwechsel etwas verdunkelt. Sobald die blaue Flüssigkeit einmal violett geworden ist, bleibt sie selbst bei Zusatz von mehreren Tropfen so, und man muss dann mit Kali rückwärts auf Blau gehen.

Allgemeine Bestimmung gebundener Säuren.

§. 49. Diese Bestimmung lässt sich ausführen, wenn die mit der Säure verbundene Basis durch reines oder kohlensaures Alkali vollkommen ausgefällt werden kann. Die alkalische Eigenschaft des normalen reinen oder kohlensauren Alkalis geht in einen in Wasser unlöslichen Körper über und verschwindet dadurch für die Reaction. Die Säure der gefällten Basis verbindet sich mit dem fällenden Alkali und sättigt dieses. Hat man nun einen Ueberschuss von Alkali angewendet, so bleibt nur noch dieser Ueberschuss im Filtrat zu bestimmen, um aus der Menge des gesättigten Alkalis die Säure bestimmt zu haben. Diese Methode rührt ursprünglich von Roucher her und ist in Schwarz's Anleitung zur Maassanalyse, 1853, S. 106 kurz beschrieben. Auch finden sich in der ersten Auflage dieses Werkes mehrfache Anwendungen dieser Methode; unter andern ist im 2. Thl., S. 157, die Bestimmung der Schwefelsäure im Gyps darauf gegründet, und an dieser Stelle ist deutlich ausgesprochen, dass das kohlensaure Natron so viel an Alkalität verloren hat, als der vorhandenen Schwefelsäure entspricht. In jüngster Zeit haben Langer und Wawnikiewicz*) diese Methode als von Bunsen vorgeschlagen auf eine Anzahl Salze angewendet.

Das Verfahren ist im Allgemeinen folgendes:

Man löst das gewogene Salz in Wasser auf, und lässt aus einer Bürette reines oder kohlensaures Alkali, je nach der Natur der Basis, hinzu, bis eine deutliche alkalische Reaction eingetreten ist. Man filtrirt, wäscht mit warmem Wasser aus, bis das ablaufende Waschwasser rothes Lackmuspapier nicht mehr bläuet, und bestimmt nun den Ueberschuss des Alkalis mit einer titrirten Säure; oder kürzer: man fällt das Salz in einer 300 CC. Flasche mit überschüssigem Alkali, füllt bis an die Marke an, schüttelt um, lässt absetzen und zieht mit einer Pipette 100 CC. klar heraus, in welchen man das Alkali bestimmt. Dies 3 mal genommen und vom ganzen Alkali abgezogen, giebt das Maass der Säure. Gewöhnlich macht man die Fällungen in der Siedhitze, um die Niederschläge zu verdichten und leichter zum Absetzen zu bringen. Bei Betrachtung der einzelnen Basen ergiebt sich Folgendes zu bemerken.

1. Die Salze der fixen Alkalien bleiben ausgeschlossen, weil man ein Alkali nicht mit sich selbst fällen kann. Das Ammoniak kann weggekocht werden, und dies leistet genau dasselbe, was eine Filtration thut. Es wurde jedoch auch schon so der Säuregehalt des Salmiaks (1. Aufl., Thl. I, S. 66 und oben S. 78) bestimmt, wie von Langer und Wawnikiewicz (loc. cit. S. 235) die Säure des salpetersauren Ammoniaks, weshalb wir diesen Fall hier übergehen können.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 117, S. 230 (Februar 1861.)

2. Die alkalischen Erden, Kalk, Strontian, Baryt, sind im reinen Zustande in Wasser löslich, können also nicht mit reinem, sondern mit kohlensaurem Alkali gefällt werden. Da die kalt gefällten kohlensauren Erden amorph und in Wasser etwas löslich sind, so müssen die Fällungen in der Siedhitze geschehen. Statt vieler Belege möge eine Analyse hier Platz finden.

2 Grm. krystallisirtes Chlorbaryum erhielten 18,6 CC. normalkohlensaures Natron und das Filtrat 2,2 CC. Normalsalpetersäure. Es sind also 16,4 CC. gesättigt worden. Diese mit 0,122 multiplicirt, geben 2,0008 Grm. krystallisirtes Chlorbaryum. Selbstverständlich ist auch die Säure oder das Chlor mit gleicher Schärfe darin bestimmt. Es ist nämlich $1{,}03546 \times 16{,}4 = 0{,}581544$ Grm. Chlor und die Formel fordert 0,5813 Grm. Von den schwefelsauren Erden kann nur der Gyps und der schwefelsaure Strontian (Coelestin) mit kohlensaurem Natron zersetzt werden, der Schwerspath aber nicht.

Bittererdesalze können von reinem und kohlensaurem Alkali gefällt werden; Kalialaun durch kohlensaures Alkali, da gefällte Thonerde in reinem Alkali löslich ist.

3. Von den Metallsalzen eignen sich folgende zur Bestimmung der Säure nach dieser Methode:

a. Zinkoxydsalze werden siedend, auch um die Bildung von basischen Verbindungen zu verhindern, mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Natron gekocht; reines Zinkoxyd ist in Kali auflöslich.

b. Kupferoxydsalze, siedend heiss, mit reinem Kali, wobei sich schwarzes wasserleeres Kupferoxyd bildet.

c. Silberoxydsalze werden durch ätzendes Kali zersetzt, sogar Chlorsilber; letzteres aber nicht durch kohlensaures Alkali.

d. Wismuthoxydsalze kochend durch kohlensaures Natron. Es muss eine halbe Stunde gekocht werden (Langer und Wawnikiewicz l. c. S. 235).

e. Nickel und Kobaltoxydulsalze mit kohlensaurem Natron.

f. Bleioxydsalze, auch schwefelsaures und Chlorblei, mit kohlensaurem Natron.

g. Eisenoxydul und Oxydsalze mit reinem und kohlensaurem Alkali in der Siedhitze.

h. Quecksilberchlorid und Chlorür, so wie andere Salze mit reinem Alkali.

i. Manganoxydulsalze kochend mit kohlensaurem Natron.

k. Chromoxydsalze werden durch Kochen mit reinem Kali vollständig zersetzt. In einem Ueberschuss von kohlensaurem Natron löst sich etwas Chromoxyd auf (H. Rose).

Ohne Zweifel können noch viele andere Salze hierhin gezogen werden, und es ist noch hinzuzufügen, dass, wenn man die Reinheit der Verbindung anderweitig festgestellt hat, in dieser Analyse auch eine Bestimmung der Basis enthalten ist.

Dritter Abschnitt.

Oxydations- und Reductionsanalysen.

Allgemeines.

§. 50. Die Oxydations- und Reductionsanalysen bilden einen sehr wichtigen Theil der Maassanalysen, indem dadurch eine Menge von Stoffen quantitativ mit einer Leichtigkeit und Genauigkeit analysirt werden können, wovon die Gewichtsanalyse keine Beispiele hat. Die Erscheinungen der vollendeten Oxydation sind im Allgemeinen so leicht zu erkennen, dass man in den meisten Fällen nicht über einen Tropfen der zuzusetzenden Flüssigkeit im Ungewissen ist. Sauerstoff aufnehmende Stoffe werden direct durch ein Oxydationsmittel von bekannter Zusammensetzung bis zur völligen Oxydation titrirt; Sauerstoff abgebende Körper werden erst durch eine bestimmte, aber überschüssige Menge eines reducirenden Körpers reducirt und dann der überschüssige Theil des Reductionsmittels durch Zusetzen des titrirten Oxydationsmittels bestimmt.

Durch die Bemühungen ausgezeichneter Forscher sind unsere Mittel in diesem Felde zu einer bedeutenden Summe angewachsen, und da mehrere der angewandten Mittel sich auf viele Stoffe in gleicher Art anwenden lassen, so entstehen durch Combination eine solche Menge von Analysen und Methoden, dass unser Reichthum fast verwirrend ist. Allein die Methoden sind nicht alle gleich gut und nicht alle gut. Wir haben also bei der systematischen Behandlung dieses Gegenstandes durchaus nicht alle einmal vorgeschlagenen und angewendeten Mittel in historischer Vollständigkeit mitzutheilen, sondern nur die nach allen Erfahrungen besten Methoden voranzustellen, und die minder guten, in einzelnen Fällen immer noch brauchbaren, gelegentlich zu erwähnen. Zunächst müssen wir die angewendeten Oxydations- und Reductionsmittel einzeln und in ihrer Verbindung kennen lernen und darunter eine passende Auswahl treffen.

Als Oxydationsmittel sind angewendet worden: 1. das übermangansaure Kali (*Chamaeleon minerale*), 2. das Chlor, 3. das Jod, 4. das doppelt chromsaure Kali, 5. das Ferridcyankalium, und als Reductions-

mittel: 1. die schweflige Säure, 2. das unterschwefligsaure Natron, 3. Zinnchlorür, 4. Eisenoxydulsalze, 5. Kleesäure, 6. arsenige Säure, 7. arsenigsaures Natron, 8. gelbes Cyaneisenkalium, 9. Metallisches Zink, 10. Jodwasserstoff.

Diese Stoffe sind nicht alle gleich an Werth und wir müssen die Eigenschaften hervorheben, welche ihren Werth bedingen. Die vorzüglichsten dieser Eigenschaften sind: 1. leichte Darstellbarkeit im chemisch reinen Zustande, 2. Haltbarkeit in verdünnter Lösung, bei den Reductionsmitteln ins besondere Unempfindlichkeit gegen atmosphärischen Sauerstoff, 3. Deutlichkeit der Enderscheinung, 4. fester, nicht flüssiger oder gasförmiger Zustand, 5. keine hygroskopische Eigenschaft, 6. hohes Atomgewicht.

Wenn man jedes der oben genannten Oxydationsmittel mit jedem der Reductionsmittel in Wechselwirkung bringen könnte, so würden daraus 10 $\times$ 5 oder 50 verschiedene Operationsmethoden hervorgehen. Allein diese Combinationen sind nicht alle möglich, weil einige dieser Paare, wie Jod und Kleesäure, oder chromsaures Kali und Kleesäure, gar nicht auf einander wirken, wenigstens nicht in der Kälte und in verdünnten Lösungen, auch sind diese Combinationen nicht alle nothwendig, indem man mit einigen der besten Combinationen alle nur vorkommenden Fälle der Analyse unterwerfen kann; ja selbst durch diese wenigen Combinationen entstehen eine Menge Doppelmethoden, wodurch man einen und denselben Körper bestimmen kann.

Von den fünf Oxydationsmitteln ist das reine Chlor als solches wegen seiner Gasform unbrauchbar; die drei anderen haben sich als vollkommen genügend herausgestellt. Von den Reductionsmitteln hat sich das Zinnchlorür, welches anfänglich grossen Beifall gefunden, als nicht brauchbar herausgestellt, weil es von dem im Wasser absorbirten freien Sauerstoff oxydirt wird, sich auch in Lösung nicht lange unverändert hält und in sauren Lösungen nicht vollkommen oxydirt wird, und es ist deshalb die Combination von doppelt chromsaurem Kali und Zinnchlorür mit der Jodreaction aufgegeben worden. Zink wird zu Reductionen, aber nicht zu Bestimmungen verwendet. Die besten Combinationen, welche sich vollkommen bewährt haben, und deren wir uns im Verlaufe zu unseren Zwecken bedienen werden, sind die folgenden:

1) a) Chamäleon gegen Eisenoxydul mit dem Erkennungszeichen der rothen Farbe.

b) Chamäleon gegen Kleesäure mit demselben Erkennungszeichen.

2) Doppelt-chromsaures Kali gegen Eisenoxydul.

3) a) Jod gegen unterschwefligsaures Natron mit der Jodstärkereaction.

b) Jod gegen arsenigsaures Natron ebenfalls mit der Jodstärkereaction.

Chamaeleon minerale

Uebermangansaures Kali gegen Eisenoxydul oder Kleesäure.

Allgemeines Verhalten.

§. 51. Das übermangansaure Kali ist zuerst von Marguerite*) in die Maassanalyse eingeführt worden. Es stellt im reinen Zustande schwarze. glänzende Nadeln dar, welche sich in Wasser mit wunderschöner violett rother Farbe lösen. Es besitzt eine ungemein stark färbende Kraft, so dass man in durchsichtigen, farblosen Flüssigkeiten gegen weissen Hintergrund die kleinsten Mengen wahrnehmen kann. Auf dieser Eigenschaft und auf jener, dass es an oxydable Körper $^5/_7$ seines Sauerstoffgehalts abgiebt und dann in ein bei dieser Verdünnung farbloses Manganoxydulsalz übergeht, beruht seine Anwendung.

Das übermangansaure Kali krystallisirt ohne Wasser und hat dann die Formel $KO + Mn_2O_7$ und das Atomgewicht 158,25. Da wir uns mit diesem Körper vielfach zu beschäftigen haben, so müssen wir sein Verhalten gegen die meisten Substanzen, mit denen er absichtlich oder zufällig zusammenkommen kann, genau kennen.

Das übermangansaure Kali wird durch starkes Glühen zerstört, indem es 10,8 Proc. Sauerstoff abgiebt und sich in ein schwarzes Pulver verwandelt, aus welchem Wasser grünes mangansaures Kali auszieht und 54 Proc. schwarzes Manganoxyd zurücklässt. Die Krystalle verpuffen beim Reiben mit Phosphor, stärker beim Erhitzen, mit Schwefel schwächer als mit Phosphor, mit Kohle aber gar nicht durch Reiben, wohl aber durch Erhitzen, indem die Kohle wie Zunder verglimmt.

Starke Säuren zersetzen das übermangansaure Kali; die ausgeschiedene Säure hat dieselbe Farbe wie das Salz in Lösung, allein sie zerfällt nun durch Selbstentmischung bald. Die wässerige Lösung des Salzes mit Salpetersäure oder Schwefelsäure gekocht, entwickelt reichlich Sauerstoffgas, während Manganoxyd niederfällt.

Es interessirt uns aber am meisten das Verhalten des Salzes in der gewöhnlichen Temperatur und in verdünnter Lösung zu anderen Stoffen, da wir es nur so angewendet sehen. Die Krystalle lösen sich in 16 Thln. Wasser von 15° C. mit hochpurpurrother Farbe. Zusatz von concentrirter

---

*) *Annal. de Chim. et de Phys.* 18, 244.

Kalilösung verwandelt die Farbe in Grün, Verdünnung und Zusatz von etwas Säure bewirkt wieder die rothe Farbe.

Verdünnte Schwefelsäure zerstört das Salz nicht. Die rohe englische Schwefelsäure enthält nichts, was das Salz verändert. Man kann sich deshalb dieser Säure zur Versetzung der zu prüfenden Flüssigkeiten bedienen. Da das gewöhnliche Salz einen Ueberschuss an freiem Alkali hat, das durch Zersetzung gebildete Manganoxydul aber nur in saurer Lösung existiren kann, so muss der zu prüfende Körper einen bedeutenden Ueberschuss an freier Säure besitzen. Ohne diese Vorsicht schlägt sich braunes Manganoxyd nieder, dieses nimmt der Flüssigkeit die Durchsichtigkeit und trübt die Erscheinung in einer Weise, die das Erkennen des Endes der Operation unmöglich macht. Es ist in allen Fällen die freie Uebermangansäure, welche die Zersetzungen bewirkt. Wenn sich einmal durch zu starke Concentration und durch zu wenige Säure die Flüssigkeit getrübt hat, so ist es nicht mehr thunlich, durch Zusatz von Säuren wieder Klarheit hervorzubringen, besonders wenn die Flüssigkeit, wie bei der Braunsteinanalyse, schon Manganoxydulsalz enthielt. Die Trübung bei eisenoxydhaltigen Flüssigkeiten kann durch Zusatz von Säuren leicht weggenommen werden.

Die Salzsäure wird bei starker Concentration schon in gewöhnlicher Temperatur, bei geringerer Concentration in höherer Temperatur zersetzt, indem Chlor frei wird. Verdünnte kalte Salzsäure zersetzt das Salz nicht gleich, insbesondere nicht in jener kurzen Zeit, welche zur Vollendung einer Analyse nothwendig ist. Wenn die zu behandelnde Flüssigkeit Salzsäure enthält, wie die Lösungen der Eisenerze, oder wenn sie Schwefelsäure enthält, welche aus dem im gewöhnlichen Chamäleon (nach seiner Bereitung mit chlorsaurem Kali) enthaltenen Chlorkalium Salzsäure in Freiheit setzt, muss man immer eine starke Verdünnung und Abkühlung bis mindestens zur Wärme des Blutes eintreten lassen. Da bei den meisten Stoffen, mit Ausnahme der Kleesäure, die Entfärbung des Salzes augenblicklich und in jeder Temperatur eintritt, so ist es zweckmässig, die Flüssigkeiten bis zur gewöhnlichen Temperatur abzukühlen. In jedem Falle hat man aber durch den Geruch zu prüfen, ob sich Chlor entwickelt hat. In diesem Falle ist die Analyse als unrichtig anzusehen, indem nun auch von dem Salze ein Theil durch die Salzsäure zerstört worden ist, welche nicht gemessen werden soll. Oefters ist jedoch bemerkt worden, dass selbst bei Wahrnehmung eines leichten Chlorgeruches die Analyse ganz dieselben Zahlen gegeben hat, als wenn er auch vermieden war. Wenn man also genöthigt ist, Salzsäure zuzufügen, um die Flüssigkeit sauer zu machen, so versäume man nicht, immer stark zu verdünnen.

Reine Salpetersäure in starker Verdünnung zersetzt das Chamäleon nicht, ebensowenig salpetersaure Salze in Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure. Wenn aber die kleinste Spur einer niederen Oxydationsstufe des Stickstoffs vorhanden ist, so findet Entfärbung statt. Verdünnt

man die rauchende gelbe Salpetersäure mit Wasser bis zur Farblosigkeit, so entfärbt sie dennoch das Chamäleon; nur längeres Kochen kann sie von diesen Stoffen, Stickoxyd, salpetrige Säure, in der Art befreien, dass sie auf das Chamäleon nicht mehr zerstörend wirkt. Man wird jedoch niemals in die Lage kommen, Salpetersäure zu den zu prüfenden Körpern zuzusetzen, da sie selbst oxydirend wirkt und demnach den Zustand des Körpers bereits vor der Analyse verändert hätte. Aus diesem Grunde nehme man auch dem frisch bereiteten Chamäleon nicht durch Salpetersäure, wie Einige rathen, sondern durch verdünnte Schwefelsäure seine zu grosse Alkalität.

Aetzendes Ammoniak zu verdünntem Chamäleon gesetzt, entfärbt dasselbe nicht, ebensowenig Ammoniaksalze, welcher letztere Fall der allein mögliche ist, da die zu prüfenden Flüssigkeiten alle stark sauer sein müssen. Die Gegenwart von Ammoniaksalzen hindert also nicht die Anwendung des Chamäleons.

Die bis jetzt erwähnten Stoffe sind nur nebenbei, als Lösungsmittel, und einer derselben immer vorhanden. Die eigentlich zu prüfenden Stoffe sind meistens Metalle in Lösung, welche zwei Oxydationsstufen haben, von denen die niedere das Chamäleon zerstört, die höhere aber nicht, wie bei Eisen, Zinn, Kupfer. Es ist also das Chamäleon das Maass des Sauerstoffs, welcher nothwendig ist, das Metall von der niederen auf die höhere Oxydationsstufe zu erheben, und indem man die Natur des Metalls und seiner Oxyde, sowie die Stärke des Chamäleons vorher kennt, kann man die Zusammensetzung oder den Gehalt an Metall finden.

1) Eisen. Die sauren Oxydulsalze des Eisens und das entsprechende Chlorür entfärben das Chamäleon, welches denselben zugesetzt wird, augenblicklich. Der rothe Strahl der Lösung verschwindet beim Umschwenken wie ein abgebrochener Stab in der Eisenlösung. Die rothen Stellen werden bei fortdauerndem Zusatze immer grösser, ehe sie verschwinden, bis plötzlich eine licht rothe Färbung die ganze Flüssigkeit durchdringt. Die Lösungen des Eisenoxyds oder Chlorids sind wirkungslos.

2) Zinn. Zinnchlorür entfärbt eben so rasch wie die Eisenoxydulsalze das Chamäleon, und unter denselben Erscheinungen. Zinnoxydsalze sind wirkungslos.

3) Kupfer. Saure Kupferoxydulsalze entfärben eben so wie die beiden zuerst genannten Metalle das Chamäleon. Es entsteht aus dem farblosen Oxydulsalz ein blaues Oxydsalz, welches die Erscheinung ein wenig trübt.

4) Zink hat nur eine Oxydationsstufe, ist also wirkungslos gegen Chamäleon. Da sich bei der Desoxydation der Eisenoxydsalze immer ein Zinksalz bildet, so ist dies Verhalten zu beachten.

5) Mangan. Stark verdünnte und gut angesäuerte Lösungen von Manganoxydulsalzen wirken, ungeachtet das Mangan noch höhere Oxy-

dationsstufen hat, nicht auf das Chamäleon. Der erste Tropfen färbt rosenroth und die Farbe bleibt lange stehen.

Neutrale Lösungen von Manganoxydulsalzen geben mit dem Chamäleon, unter Entfärbung desselben, einen braunen, flockigen Niederschlag, der sich in überschüssiger Säure nicht leicht löst, es sei denn in Salzsäure bei Erwärmung unter Chlorbildung.

Saure Lösungen von Manganoxydul, die aber nicht sehr verdünnt sind, werden anfangs vom Chamäleon gefärbt; nach einiger Zeit tritt Entfärbung ohne Trübung ein; bei mehr Zusatz von Chamäleon nimmt die Flüssigkeit eine bräunliche Farbe an, in der man einen Ueberschuss von Chamäleon nicht mehr erkennen kann, und nach einigem Stehen wird die Flüssigkeit trüb. Diese Erscheinung ist jedoch viel zu unklar, um darauf eine Bestimmung des Manganoxyduls gründen zu können. Man hat also festzuhalten, dass bei Gegenwart von Manganoxydulsalzen, wie bei der Braunsteinanalyse, durch starke Verdünnung und starke Ansäuerung jede Wirkung des Oxyduls verhindert werden muss.

6) Schweflige Säure, Schwefelwasserstoff entfärben augenblicklich. Man macht jedoch davon keinen Gebrauch, da man in der Jodlösung ein weit besseres Bestimmungsmittel dieser Körper hat.

7) Verdünnte, mit Salpetersäure angesäuerte Quecksilberoxydulsalze entfärben augenblicklich, Sublimat und Quecksilberoxydsalze nicht. Quecksilberoxydulsalze fällen jedoch aus dem Chlorkalium des Chamäleons Quecksilberchlorür, welches sich sehr lange als unlöslich der ferneren Wirkung des Chamäleons entzieht.

8) Mit Salpetersäure angesäuerte Bleioxydsalze entfärben nicht.

9) Viele organische Stoffe in verdünnter, mit Schwefelsäure angesäuerter Lösung, wie Weingeist, Weinsäure, Essigsäure, entfärben nicht sogleich. Man hat jedoch grundsätzlich alle organischen Stoffe fern zu halten, was keine Schwierigkeit hat.

10) Eigentliche Neutralsalze, Salpeter, die schwefelsauren Salze von Kali, Natron, Bittererde, Zinkoxyd, Kupferoxyd, die Chloride von Kalium, Natrium, Baryum, Calcium, der Sublimat, das phosphorsaure Natron wirken gar nicht auf das Chamäleon; unlösliche oder ungelöste Stoffe werden damit niemals zusammengebracht.

11) Kleesäure zersetzt in der Kälte die Chamäleonflüssigkeit. Das Nähere darüber weiter unten.

Bereitung des Chamäleons.

§. 52. Dieses Salz wird nach der von Wöhler angegebenen Methode aus Braunstein, Kalihydrat und chlorsaurem Kali bereitet. Zuerst muss man sich einen sehr reinen strahligen Braunstein, Pyrolusit, in feinster Form verschaffen. Beim Zusammenschmelzen der Stoffe ist es wichtig, dass nicht der Braunstein und das chlorsaure Kali sich zuerst berühren, ehe das Aetzkali dabei und innig gemengt ist, weil der Braunstein schon bei sehr niederen Temperaturen aus dem chlorsauren Kali Sauerstoff austreibt. Es muss also zuerst das Aetzkali und das chlorsaure Kali innig gemischt sein. Dies kann allerdings durch Auflösen geschehen. Weil aber das Aetzkali schon zum ersten Male mit Mühe eingedampft worden ist, so ist es zweckmässiger, eine frisch bereitete Kalilauge, in der man durch Abdampfen einer kleinen gewogenen Menge den Gehalt an Kalihydrat bestimmt, sogleich mit dem chlorsauren Kali und dem Braunstein vermischt, zur Trockne einzudampfen und das trockene Gemenge in einem hessischen Tiegel oder gusseisernen Grapen mit Stiel zu glühen. Das Schmelzen kann in einem gusseisernen Stielpfännchen oder in einem gewöhnlichen Tiegel geschehen.

Was die anzuwendenden Mengen der einzelnen Stoffe betrifft, so giebt Pelouze 2 Theile Braunstein, 2 Theile Kalihydrat und 1 Theil chlorsaures Kali an. Gregory wendet 8 Theile Braunstein, 10 Theile Kalihydrat und 7 Theile chlorsaures Kali an und ermittelte dies Verhältniss aus der Bedingung von 3 At. Braunstein, 3 At. Kalihydrat und 1 At. chlorsaurem Kali. Dies Verhältniss giebt ein vortreffliches Präparat und eine sehr schöne Ausbeute.

Hat man das Aetzkali bereits in fester Form, so schmilzt man dasselbe mit dem chlorsauren Kali zusammen und fügt dann den gepulverten Braunstein hinzu. Durch die Bildung des mangansauren Kalis wird das Hydratwasser des Aetzkalis disponibel und es findet ein lebhaftes Kochen statt. Man rührt mit einem eisernen Spatel um. In dem Maasse, als die schmelzbaren Salze, chlorsaures Kali und Kalihydrat, zerstört werden, wird die Masse bröcklich und das Geräusch von dem entweichenden Wasser hört immer mehr auf. Man giebt nun etwas stärkeres Feuer, dass die Wände des Tiegels oder der Boden des Pfännchens dunkelroth glühen und rührt immer um, damit nicht einzelne Theile am spitzen Ende des Tiegels überhitzt werden. Da auch das mangansaure Kali durch sehr starkes Glühen zersetzt wird, so ist solches zu vermeiden. Nachdem die ganze Masse schwach glüht und ein bröckliches Gemenge bildet, hebt man den Tiegel oder Grapen aus dem Feuer und schüttet die heisse lockere Masse aus demselben in eine kupferne oder eiserne Pfanne. Nach dem Erkalten im Tiegel würde sie wieder fest werden und mit Hammer und Meissel mühsam herausgenommen werden müssen. Man kann in demselben Gefässe sogleich eine zweite

Schmelzung vornehmen. Die Salzmasse stösst man zu einem groben Pulver und schüttet sie in eine geräumige mit Glasstöpsel verschliessbare Flasche, und giesst darauf die 20- bis 30fache Menge heisses Brunnenwasser. Man befördert die Auflösung durch Umschütteln. Die entstandene Lösung ist anfänglich grün von mangansaurem Kali. Durch blosses Verdünnen mit Wasser wird sie schon roth, da Wasser wie eine schwache Säure wirkt: $3\ MnO_3 = Mn_2O_7 + MnO_2$; Uebermangansäure löst sich, und Manganhyperoxydhydrat fällt zu Boden. Unterdessen enthält die so bereitete Chamäleonlösung immer noch ansehnliche Mengen Mangansäure, die sich in der Farbe durch einen Stich ins Blaue zu erkennen giebt. Indem sich die Mangansäure allmälig zersetzt und Manganhyperoxyd absetzt, verändert sich der Titre der Lösung und die Wände der Gefässe und Büretten beschmutzen sich mit einem braunen Anfluge. Man hatte schon lange bemerkt, dass die aus reinem krystallisirten übermangansauren Kali dargestellte Lösung weit haltbarer sei, als die durch Lösung der rohen Chamäleonmasse bereitete. Der Grund liegt darin, dass in dem reinen Salze der Ueberschuss des Kalis durch Krystallisation ausgeschieden ist. Sättigt man das freie Kali durch eine Säure, so wird die Chamäleonlösung ebenso haltbar, als die aus reinem Salze bereitete. Zur Sättigung des freien Kalis eignet sich am besten die Kohlensäure, von der ein Ueberschuss nicht nachtheilig wirkt. Dies Sättigen geschieht in demselben Gefässe der ersten Auflösung. Man leitet entweder einen Strom von kohlensaurem Gase hinein, und befördert die Absorption durch Schütteln, oder noch besser, man verbindet die Auflösungsflasche luftdicht durch einen mit einer Glasröhre versehenen Kork mit einer Kohlensäureentwickelung, nach Art der gewöhnlichen Zündlampen, wo kohlensaurer Kalk in einer verdünnten Salzsäure hängt und die Gasentwickelung sich ganz nach der Verschluckung des Gases richtet.

Mit einem solchen Apparate lässt man die Lösungsflasche mehrere Tage in Berührung und die Lösung sich ganz mit Kohlensäure sättigen. Indem das in der Chamäleonmasse vorhandene Aetzkali kohlensauer wird, zerfällt die Mangansäure in Uebermangansäure und Manganhyperoxydhydrat. In dieser Art ist die Lösung der Chamäleonmasse und ihre Haltbarmachung in einer Operation vollzogen. Nimmt man eine gewöhnliche ganz klare Chamäleonlösung und setzt sie mit der Kohlensäureentwickelung in Verbindung, so setzt sie ansehnliche Mengen Hyperoxydhydrat ab, wird viel reiner roth, und ist nun ausnehmend haltbar. Da man eine ziemlich starke Verdünnung gebraucht, so benutzt man diese um die Masse vollständig auszuziehen. Wenn die Lösung mit Kohlensäure gesättigt ist und sich ganz klar abgesetzt hat, so giesst man sie vorsichtig vom Niederschlage in eine noch grössere Flasche, verdünnt den Niederschlag mit Wasser, lässt wieder absetzen und giesst zum zweiten Male ab, oder zieht mit einem Heber ab. In dieser Art erhält man eine ganz reine hochroth gefärbte, sehr haltbare Lösung, welche die schönsten Reactionen giebt. Diese ganze Erscheinung ist einer der besten Beweise, dass die von Mitscherlich angenommene

Zusammensetzung der Uebermangansäure die richtige ist, weil der Absatz von Manganhyperoxydhydrat sich sonst gar nicht erklären liesse.

Titrestellung des Chamäleons.

§. 53. Die fertige Chamäleonflüssigkeit ist nicht absolut haltbar, wenn gleich sie sich längere Zeit ohne bedeutende Veränderung hält. Sie setzt immer mit der Zeit braunes Manganoxyd ab, wodurch sie in ihrem Gehalte schwächer wird. Aus diesem Grunde giebt man ihr keine bestimmte oder normale Stärke, sondern man nimmt sie, wie sie ist, und bestimmt ihren Werth durch eine Titrestellung. Es sind dazu zwei verschiedene Stoffe bis jetzt in Anwendung und Vorschlag gebracht worden, nämlich metallisches Eisen, zu Oxydul gelöst, und Kleesäure.

1. Mit Eisen.

Man nimmt einen dünnen, möglichst biegsamen und rostfreien Eisendraht, dessen man sich zum Verbinden von Flaschen bedient. Je biegsamer und weicher das Eisen ist, desto kohlenfreier ist es. Es soll also nicht der starre, stahlartige Klaviersaitendraht genommen werden. Man streckt eine Partie dieses Drahtes gerade aus, und wägt zuerst ein Stückchen von $^1/_4$ (oder $^1/_2$) Grm. ab; dadurch erhält man die Länge des Drahtes, von welchem man nun eine Anzahl Stücke mit der Kneifzange abzwickt, welche nur unbedeutend grösser sind, als das richtige Stückchen. Nachdem man die feine analytische Wage mit 0,25 Grm. ins Gleichgewicht gebracht hat, nimmt man das Gewicht von der Wage, und legt auf dieselbe Schale ein Stückchen des noch zu schweren Eisendrahtes, verkürzt es anfangs mit der Kneifzange, zuletzt mit einer Feile, bis es ganz genau das Gewicht von 0,25 Grm. hat. Im System wiegt man 0,28 Grm. Eisen ab, welche = 50 CC. Zehntel Chamäleon wären. So erhält man eine Anzahl gleich schwerer Eisendrähte, von denen jeder zu einer Titrestellung genügend ist. Man bewahrt sie in einem langen gut zu verschliessenden Glase oder einer Glasröhre auf.

Um eine Titrestellung des Chamäleons zu bewerkstelligen, löst man ein solches Drahtstück in verdünnter Schwefelsäure kochend auf. Das metallische Eisen löst sich ohne Erwärmen nur sehr langsam auf; um die hierbei leicht eintretende Oxydation zu vermeiden, bewirkt man die Auflösung in einem mit einem Kautschukventil geschlossenen Gläschen (Fig. 80). Eine Glasröhre geht luftdicht durch den unteren in dem Glase sitzenden Kork; oben ragt die glatt geschliffene Röhre nur unbedeutend über die Fläche eines darüber geschobenen Korkes hervor. Derselbe dient hauptsächlich, um dem dünnen Streifchen darauf gelegten vulcanisirten Kaut-

schuks eine Ebene und eine Befestigung durch zwei Stecknadeln zu geben. Dieses so einfache Ventil bietet einen sehr vollkommenen Schluss von aussen nach innen, während es von innen nach aussen die Gase und Dämpfe entweichen lässt. Wenn man die Säure zum Kochen erhitzt, so entweicht das Wasserstoffgas mit den Wasserdämpfen unter dem Ventil her. Setzt man das Glas nach geschehener Auflösung von der Flamme ab, so legt sich die Platte fest auf die Glasröhre und gestattet der Luft keinen freien Zutritt. Wenn man nach mehreren Minuten auf die Flasche bläst, so fängt die Flüssigkeit wieder an im Vacuum zu kochen. Man kann sich auch einer schief liegenden Proberöhre zum selben Zwecke bedienen. Sehr passend bedient man sich auch des in Fig. 81 dargestellten aus zwei Flaschen bestehenden Apparates. Die Flasche, welche den Eisen-


Fig. 80. Fig. 81.



Lösung des Eisendrahts. Lösung des Eisenerzes.

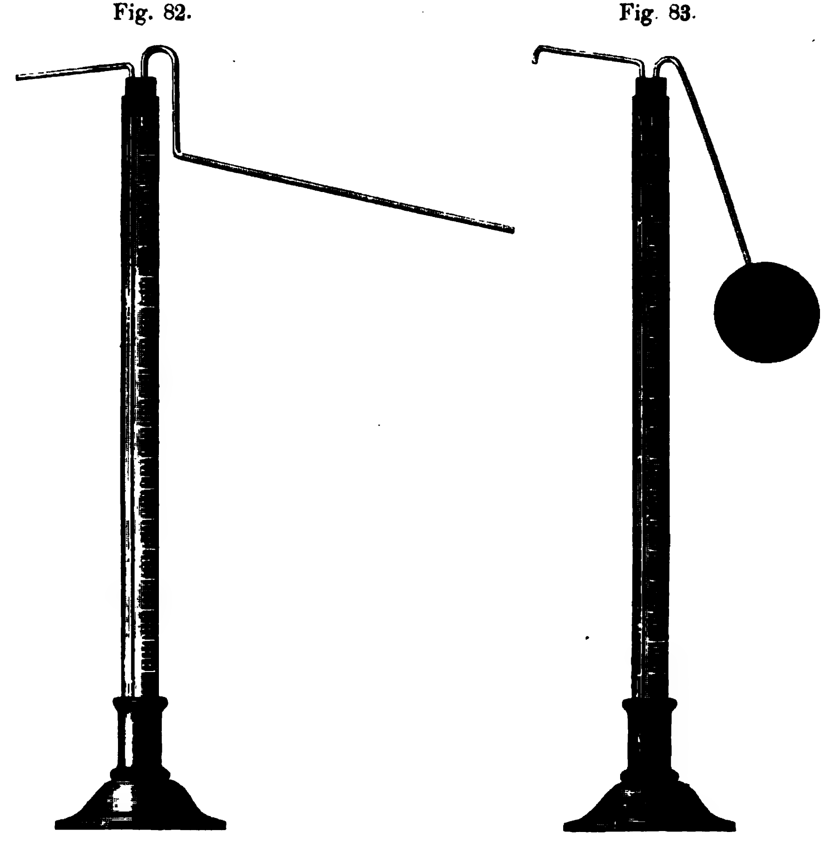
draht enthält, erhitzt man mit einer Weingeistflamme, und wenn aller Draht gelöst ist, zieht man die Flamme weg, wodurch alsbald das Wasser der Vorlageflasche zurücksteigt, und die Eisenlösung zugleich verdünnt und abkühlt. Hat man in einer offenen Röhre gelöst, so muss man sogleich nach der Lösung verdünnen.

Die Chamäleonlösung verträgt keine Berührung mit festen organischen Körpern ohne zersetzt zu werden. Man bedient sich deshalb der Büretten mit Blaserohr oder Blasekugel. Die Eisenlösung bringt man in eine weithalsige Flasche, verdünnt sie stark mit kaltem Wasser und beginnt nun die Messung. Man lässt die Chamäleonlösung aus den Büretten Fig. 82 und Fig. 83 (a. f. S.) im Strahl in die Eisenlösung fliessen, während man mit der linken Hand die Flasche am Halse hält und umschüttelt. So lange die rothe Farbe noch rasch verschwindet, kann man im Strahl

einfliessen lassen; sobald aber die gefärbten Stellen grösser werden, tröpfelt man vorsichtig und schwenkt zwischen jedem Zusatz bis zum vollständigen Verschwinden der Farbe um, ehe man einen neuen Zusatz giebt. Ein Tropfen Chamäleon über das Bedürfniss färbt den ganzen Inhalt der Flasche licht rosenroth. Man liest nun, indem man die Bürette aufrichtet, die verbrauchten CC. ab und notirt dieselben mit dem Datum des Tages und Monats auf ein aussen an die Flasche aufgeklebtes Papier. Wenn man die rothe Farbe nach vollständigem Vermischen einmal hat bleiben gesehen, so ist der Versuch beendigt. Es verschlägt nichts, dass die rothe Farbe nach einiger Zeit wieder verschwindet. Es ist dies nur Folge einer freiwilligen Entmischung bei der grossen Verdünnung, während sie gleichzeitig mit Eisenoxydul nicht eine Secunde lang bestehen kann.

Die jedesmalige Lösung von Eisendraht in Schwefelsäure dauert ge-

Fig. 82. Fig. 83.



Handbürette mit Blaserohr. Stehbürette.

wöhnlich $^1/_4$ Stunde. Um dieser Mühe überhoben zu sein, bedient man sich eines Eisenoxydul-Salzes von constanter Zusammensetzung. Der gewöhnliche Eisenvitriol ist dazu nicht zu gebrauchen, weil er in seinen sehr zerbrechlichen Krystallen Mutterlauge einschliesst und manchmal aus nicht bekannten Ursachen sich oxydirt und gelb wird. Dagegen bedient man sich mit grossem Vortheil des schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniaks, welches Salz mit grosser Leichtigkeit chemisch rein dargestellt werden kann, und sich dann in offenen Gefässen unbestimmt lange ohne alle Veränderung aufbewahren lässt. Dieses Salz besteht aus 1 At. schwefelsaurem Eisenoxydul, 1 At. schwefelsaurem Ammoniak und 6 At. Wasser und hat demnach das Atomgewicht 196. Da aber Eisenoxydul nur $^1/_2$ At. Sauerstoff aufnimmt, um in Oxyd überzugehen, so muss man 2 At. des Salzes oder 392 anwenden, welches demnach sein volumetrisches Aequivalent gegen 63 Kleesäure ist, die ebenfalls 1 At. Sauerstoff aufnehmen.

Das Salz lässt sich rein nur aus ganz reinen Bestandtheilen herstellen, und die Krystallisation giebt nicht die geringste Sicherheit für seine Richtigkeit, weil die dem Ammoniak und dem Eisenoxydul isomorphen Basen Kali, Zinkoxyd, Bittererde und ähnliche immer fort mit krystallisiren. Man stelle sich also zuerst einen reinen hellblauen, nicht grünen Eisenvitriol aus Schwefelsäure und metallischem Eisen dar, und dann ein schwefelsaures Ammoniak aus Schwefelsäure und kohlensaurem Ammoniak, allenfalls das letztere bei gehöriger Sorgfalt aus Schwefelsäure und Salmiak. Beide Salze müssen krystallisirt sein. Man wäge nun 1 At. Eisenvitriol (139 Theile) und 1 At. schwefelsaures Ammoniak (66 Theile) einzeln ab, löse sie einzeln in möglichst wenigem Wasser, während man die Lösungen auf 60° bis 70° C. erwärmt und giesse beide Flüssigkeiten unter der Voraussetzung, dass sie klar seien, sonst mit Filtration, in eine Porzellanschale. In dieser rührt man das Gemisch beständig um, bis es erkaltet ist. Ein Zusatz von wenigen Tropfen Schwefelsäure ist vortheilhaft, um jede Oxydation zu beseitigen. Während des Erkaltens setzt sich reichlich ein hellblaues Krystallmehl ab, welches man am folgenden Tage auf einem Glastrichter mit Baumwollenpausch sammelt und mit einer Centrifugalmaschine trocken schwingt; ohne eine solche Maschine aus freier Hand an einem Bindfaden nach Art einer Schleuder. Man lässt auf Filtrirpapier an einem mildwarmen Orte trocknen, bis das krystallinische Pulver sich fast wie feinkörniges Jagdpulver verhält.

Es muss von einem trocknen Papiere, aus einem trocknen Uhrglase ganz ablaufen, ohne das kleinste Körnchen sitzen zu lassen. Dieses Salz hat eine angenehme arithmetische Eigenschaft. Es enthält in 196 Theilen 28 Eisen, welches genau $^1/_7$ des ganzen Gewichtes ausmacht. Man kann also ohne weiteres den Werth jeder Menge Eisen in diesem Salze und umgekehrt ausdrücken.

In Procenten berechnet sich der Eisengehalt zu 14,286 Proc. Eine auf volumetrischem Wege gemachte Bestimmung ergab 14,35 Proc. Eisen, was von der theoretischen Zahl nur innerhalb der möglichen Beobachtungs-

fehler abweicht. Um ein Salz auf die Richtigkeit seiner Zusammensetzung zu prüfen, hat man 1 Theil Eisendraht in Säure gelöst und 7 Theile Salz, ebenfalls in Säure gelöst, einzeln mit demselben Chamäleon abzumessen, wo beide gleich viel davon entfärben müssen.

Das Doppelsalz mit schwefelsaurem Kali ist nicht so haltbar, wie das Ammoniaksalz, indem es eher verwittert, und hat auch nicht das einfache Zahlenverhältniss zu reinem Eisen.

Der Kürze wegen wird das schwefelsaure Eisenoxydul-Ammoniak häufig Eisendoppelsalz genannt werden. Die Titrestellung geschieht damit, wie bei gelöstem Eisendraht.

2. Titrestellung mit Kleesäure.

Die Anwendung der Kleesäure als reducirendes Mittel dem Chamäleon gegenüber rührt von Hrn. Dr. Hempel, früherem Assistenten von Liebig, her. Die Kleesäure kann wie das Eisendoppelsalz einfach in Säure gelöst werden. Man muss natürlich ihrer richtigen Zusammensetzung gewiss sein, was in ihren durchsichtigen, trocknen, harten Krystallen und möglichst vollkommnen Flüchtigkeit begründet liegt. Zur Titrestellung ist es sicherer, die Kleesäure jedesmal abzuwägen und sich dabei keiner Lösung zu bedienen, die man aus Büretten nicht so sicher ablaufen lassen, als die Menge der Säure auf der Wage bestimmen kann.

Man wäge genau die Kleesäure (etwa 0,63 Grm.) ab, löse sie in viel Wasser, dem man eine ziemliche Menge Schwefelsäure zufügt, erwärme das Ganze auf 35° bis 40° C. und setze allmälig das Chamäleon aus der auf 0 angefüllten Bürette hinzu. Anfänglich steht die rothe Farbe eine Zeit lang und verschwindet erst nach einiger Zeit. Bei grösserer Concentration und bei mehr Schwefelsäurezusatz verschwindet sie rascher, als im entgegengesetzten Falle. Wenn keine Salzsäure vorhanden ist, kann man etwas höher erwärmen, ohne das Resultat zu ändern. Bei Gegenwart von Salzsäure würde sich bei Erwärmung Chlor entbinden. Ist das erstemal Entfärbung eingetreten, so geschieht dies nachher immer geschwinder. Die durch das Chamäleon bewirkte rothe Färbung geht in Braunroth, dann in lichtes Braun, Gelb und endlich ins Farblose über. Gegen Ende geht dieser Uebergang immer rascher vor sich, und die Flüssigkeit wird zwischen jedem Zusatz, wenn sie nur stark verdünnt und genügend sauer war, wieder vollkommen farblos, bis endlich die rosenrothe Färbung stehen bleibt. Hat man die Operation einmal mit Sorgfalt und Erfolg ausgeführt, so ist man über das Ende niemals in Zweifel.

Die Kleesäure $C_2O_3 + 3$ Aq. geht durch Aufnahme von 1 At. Sauerstoff in 2 At. CO_2 über, die sich unter leichtem Aufbrausen entwickeln.

Wenn die angewendeten Substanzen rein waren, so sind die Analysen auf den Eisentitre und auf den Kleesäuretitre ganz gleich laufend.

Bei einem desfalls angestellten Versuche erforderten:

0,56 Grm. Eisendraht . . 53,95 CC. Chamäleon
0,63 Grm. Kleesäure . . 54 „ „

Berechnung der mit Chamäleon gemachten Analysen.

§. 54. Wenn man zu einer Analyse eine gewisse Menge Chamäleon verbraucht hat, so lässt sich dasselbe nach dem genommenen Titre, entweder auf metallisches Eisen oder auf Kleesäure reduciren, d. h. man erhält den Werth des Körpers zunächst in Eisen oder Kleesäure ausgedrückt.

Ein Körper, der auf 1 At. einer niederen Oxydationsstufe 1 At. Sauerstoff aufnimmt, berechnet sich aus der äquivalenten Menge des Eisens und der Kleesäure nach dem Atomgewicht.

Es wird sich immer verhalten:

2 At. Eisen (oder 1 At. Kleesäure) : Atomgewicht des gesuchten Körpers = die gefundene Menge Eisen (oder Kleesäure) : zu der gesuchten Menge des Körpers;

oder

$$56 \text{ (resp. } 63) : \text{Atom} = \text{Eisen (od. Kleesäure)} : x$$

also

$$x = \frac{\text{Atom}}{56 \text{ (resp. } 63)} \times \text{Eisen.}$$

Den Bruch des Atomgewichtes eines Körpers dividirt durch 56 oder 63 kann man im Voraus für alle zur Analyse kommenden Körper berechnen, und er wird sich immer in Gestalt eines ächten oder unächten Bruches darstellen, mit dem man einfach die aus der Analyse resultirenden Mengen Eisen oder Kleesäure zu multipliciren hat, um das Gewicht des unbekannten Körpers zu finden.

Z. B. Manganhyperoxyd oder MnO_2 hat das Atomgewicht 43,57; es ist also

$$\frac{43{,}57}{56} = 0{,}778.$$

Das aus dem verbrauchten Chamäleon abgeleitete Eisen mit 0,778 multiplicirt giebt das Gewicht des Manganhyperoxydes in Grammen.

Die zweite Art der Berechnung ist dieselbe wie bei der Alkalimetrie. Man bestimmt den constanten Factor des Chamäleons, reducirt damit die verbrauchten CC. auf Zehntelnormal und sucht dann die Menge des Körpers in den Tafeln.

Nach dem System würden 5,6 Grm. Eisen 1000 CC. Zehntelnormal vorstellen, also 0,56 Grm. Eisen = 100 CC. Zehntelnormal.

Gesetzt man hätte auf 0,56 Grm. Eisen 80 CC. Chamäleon verbraucht, so hat man den Ansatz $x\,80 = 100$, woraus $x = \frac{100}{80} = 1{,}25$.

Ebenso würden 6,3 Grm. Kleesäure = 1000 CC. Zehntelnormal sein, also 0,63 Grm. = 100 CC. Hätte man nun für 0,63 Grm. Kleesäure 150 CC. Chamäleon verbraucht, so wäre der Ansatz

$$x\ 150 = 100; \text{ also } x = \frac{100}{150} = 0{,}667;$$

es waren also im ersten Falle die CC. mit 1,25, im zweiten mit 0,667 zu multipliciren, um sie als Zehntelnormal zu erhalten und dann nach den auf dies Verhältniss eingerichteten Tafeln nachzusehen.

An dieser Stelle verdient bemerkt zu werden, dass Prof. v. Kobell an der Stelle des Chamäleons das phosphorsaure Manganoxyd angewendet hat. Man bereitet diese Verbindung dadurch, dass man fein geriebenen Pyrolusit mit concentrirter Phosphorsäure in einer Porzellan- oder Platinschale im Sandbade bei starker Hitze einkocht bis die Masse syrupartig wird und eine schöne tiefblaue Farbe angenommen hat. Man nimmt die Schale vom Feuer, lässt erkalten, verdünnt den Syrup mit Wasser, lässt absetzen und giesst die klare hochrothe Flüssigkeit ab. Die concentrirte Lösung hält sich nicht gut, dagegen in einer sechsfachen Verdünnung soll sie haltbarer sein. Die Farbe der Lösung hat einen etwas verschiedenen Ton von der Chamäleonlösung, nämlich eine stärkere Beimengung von Roth und weniger von Blau. Man bestimmt den Titre gerade wie bei Chamäleon mit Eisen oder Eisendoppelsalz.

Einen Vorzug vor der Chamäleonlösung kann diese Substanz nicht in Anspruch nehmen; im Gegentheil hat sie mehrere unläugbare Nachtheile im Vergleich zu dieser. Die oxydirende Kraft ist bei dem Oxyd jedenfalls schwächer als bei der Säure, die auf gleichviel Mangan fünfmal soviel freien Sauerstoff enthält. Mn_2O_3 hat 1 At. freien Sauerstoff, und Mn_2O_7 haben 5 Atome freien Sauerstoff. Die Lösung ist ungleich weniger haltbar als Chamäleon. Nach längerem Stehen fand sich in einer Flasche eine wasserhelle Flüssigkeit über dem gebildeten Oxyde; und endlich ist die neue Substanz wegen der Phosphorsäure mit ungleich grösseren Kosten herzustellen, und der Verbrauch zu jeder Analyse wegen des kleineren Sauerstoffgehaltes bedeutend grösser.

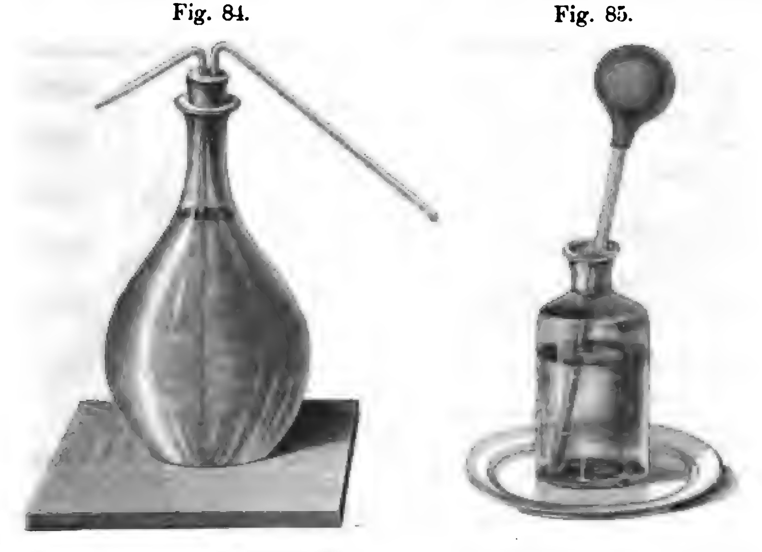
Praktische Bemerkungen über den Gebrauch des Chamäleons.

§. 55. Die Farbe des Chamäleons ist so intensiv, dass man in den meisten Fällen nicht bis in die Mitte der Bürette sehen, und den concaven Meniscus nicht erkennen kann. Man liest deshalb den Rand ab. Diesen sieht man als eine gerade Linie am besten, wenn man sich mit dem Rücken

gegen ein Fenster stellt, die Bürette etwas seitlich ins volle Licht hält, und ein weisses Papier in einiger Entfernung hinter die Bürette hält. Man kann alsdann bei getheilten ganzen CC. bequem Zehntel ablesen, wenn man gewöhnt ist, an Barometern Noniusbeobachtungen zu machen.

Eine gut bereitete Chamäleonflüssigkeit ist weit haltbarer, als man gewöhnlich glaubt. Ich habe schon den Titre in 3 Monaten nicht im geringsten geändert gefunden. Die Flüssigkeit ist, wie alle alkalischen, dem Blasenwerfen und Schäumen unterworfen. Der Schaum bleibt lange stehen und hindert das Ablesen in der Bürette. Es ist deshalb wichtig, beim Eingiessen in die Bürette diese schief zu halten, damit die Flüssigkeit am Glase langsam herablaufe. Um den Schaum ganz sicher zu vermeiden, bewahre man die Chamäleonflüssigkeit in einer der Spritzflasche ähnlich vorgerichteten Flasche, Fig. 84. Durch den festschliessenden Kork geht die Ausgussröhre bis nahe an den Boden der Flasche, und die Blaseröhre bis in den leeren Theil der Flasche. Letztere hat die Länge der Entfernung des deutlichen Sehens, d. h. 8 bis 9 Zoll. Um einzufüllen, fasst man die geöffnete Bürette in der linken Hand, bringt das Blasrohr in den Mund und die Ausflussspitze in die Bürette und bläst kräftig in die Flasche. Da der ausfliessende Strahl schief nach unten geht, so fliesst er gewöhnlich in schraubenförmigen Windungen in der Bürette hinab. Diese wird gerade gehalten, weshalb man erkennen kann, ob man den 0 Strich erreicht hat. Diese Art, das Chamäleon zu bewahren und einzufüllen, ist ungleich zweckmässiger, als das Ausgiessen aus dem Halse. Die Flasche wird nicht mehr geöffnet, bis sie leer ist, und es kann also niemals Staub in die Flüssigkeit kommen. Der auf der Oeffnung der Flasche sitzende

Fig. 84. Fig. 85.



Chamäleonaufbewahrungsflasche.

Schwefelsäureflasche mit Kautschuk kugelpipette.

Staub beunruhigt uns nicht, weil er nicht, wie beim Ausgiessen, abgespült wird. Der etwa vorhandene Absatz von Manganoxyd wird nicht aufgerührt. Der Kork kommt, wie sich von selbst versteht, niemals mit der Flüssigkeit in Berührung. Wenn man die zum Theil geleerte Flasche langsam seitlich neigt, so kann man beobachten, ob ein Absatz am Boden vorhanden ist. Wenn das nicht der Fall ist, hat man niemals nothwendig, einen neuen Titre zu nehmen.

Die so häufig anzuwendende Schwefelsäure hält man in einer mit einer Kautschukkugel versehenen Pipette (Fig. 85) vorräthig. Man drückt die Kugel aus, lässt die Schwefelsäure in die Röhre steigen, und führt sie augenblicklich über das Gefäss, wo sie hineinkommen soll. Um Spritzen bei warmen Flüssigkeiten zu verhindern, ist es zweckmässig, die Schwefelsäure etwas verdünnt anzuwenden, was sie in der halb offenen Flasche bald von selbst wird.

Man findet jedoch die mit Ansätzen versehenen Kautschukkugeln nicht leicht im Handel und muss sich der zum Spielen bestimmten Kugeln bedienen, in die man mit Schellack die Glasröhre festkittet.

---

§. 56. Eisen.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Zehentnorm. = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Zehentnormal ist gleich
64. 2 At. Eisen .	2 Fe	56	0,56	0,0056
65. 2 At. Eisenoxydul	2 FeO	72	0,72	0,0072
66. 1 At. Eisenoxyd	Fe_2O_3	80	0,80	0,0080
67. 2 At. kohlens. Eisenoxydul .	$2(FeO + CO_2)$	116	1,16	0,0116
68. 2 At. krystall. Eisenvitriol . .	$2(FeO + SO_3 + 7HO)$	278	2,78	0,0278

Wenn m Grm. Eisen $= k$ CC. Chamäleon sind, so ist 1 CC. Chamäleon $= \frac{m}{k}$ Grm. metallisches Eisen.

		Logarithmus
Metall. Eisen	$\times$ 1,2857 = Eisenoxydul . . .	0,1091396
„ „	$\times$ 1,4286 = Eisenoxyd	0,1549106
„ „	$\times$ 2,0714 = kohlens. Eisenoxydul	0,3162640
„ „	$\times$ 4,9643 = kryst. Eisenvitriol .	0,6958580

$$\text{Metall. Eisen} \times \frac{\text{Atomgewicht}}{28} = \text{jeder Eisenverbindung, die 1 At. Eisen enthält.}$$

$$\text{Metall. Eisen} \times \frac{\text{Atomgewicht}}{56} = \text{jeder Eisenverbindung, die 2 At. Eisen enthält.}$$

$$\frac{\text{Metall. Eisen} \times 9}{7} = \text{Eisenoxydul.}$$

$$\frac{\text{Metall. Eisen} \times 10}{7} = \text{Eisenoxyd.}$$

$$\frac{\text{Schwefelsaures Eisenoxydulammoniak}}{7} = \text{metall. Eisen.}$$

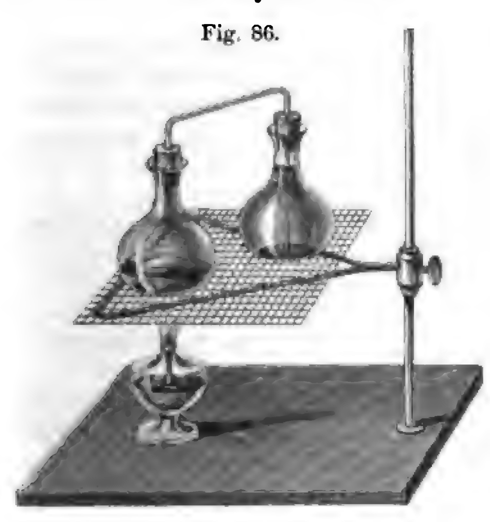
Das Eisen wird zweckmässig mit Eisen und Eisendoppelsalz und nicht mit Kleesäure gemessen. Sucht man metallisches Eisen und hat man den Titre mit Eisendraht genommen, so ist die Berechnung eine einfache Proportion. Wenn gleiche Mengen Eisen mit Chamäleon gleiche Zahlen geben, so bedarf es keines Beweises für die Richtigkeit der Resultate.

Enthält die zu untersuchende Substanz das Eisen als Oxydul, so ist sie nach dem Lösen zur Messung bereit.

Enthält sie Oxyd, so muss dies erst zu Oxydul reducirt werden.

Enthält sie Oxydul und Oxyd, die man einzeln bestimmen will, so bestimmt man nach der Lösung zuerst das Oxydul, dann reducirt man die Lösung einer gleichen Menge zu Oxydul, und erhält das Oxyd, wenn man von dem Ganzen das Oxydul abzieht.

Fig. 86.



Lösung des Eisenerzes.

Bei dem Auflösen einer Substanz, welche Eisenoxydul enthält, das für sich bestimmt werden soll, muss man während der Lösung jede Oxydation vermeiden. Dazu dient am besten der kleine Apparat Fig. 86. In die Flasche zur Linken kommt die zu lösende Substanz mit starker Salzsäure. Man wirft eine kleine Menge doppelt kohlensaures Natron hinein, verstopft sogleich, und lässt die Gasarten durch die zweite Flasche, welche destillirtes Wasser enthält, entweichen. Die erste

Flasche wird erhitzt, bis vollkommene Lösung eingetreten ist. Im ersten Augenblick füllt sich die Flasche mit kohlensaurem Gase an, welches die Luft verdrängt; nachher bilden sich Dämpfe, welche dies Gas wieder verdrängen, so dass Luft nicht hinzu kommt. Zieht man die Flamme weg, so verdichten sich die Dämpfe und das destillirte Wasser steigt in das Lösungskölbchen über. Die Flüssigkeit wird dadurch so weit verdünnt und abgekühlt, dass man sie, in ein passendes Glas übergegossen, sogleich ausmessen kann. Will man alles zu Oxydul reduciren, so ist diese Sorgfalt nicht einmal nothwendig.

Die Reduction des Oxydes zu Oxydul geschieht am besten mit metallischem Zink. Dies muss natürlich möglichst eisenfrei sein, weil sich sonst sein Eisengehalt mit bestimmt. Das gewöhnliche Zink ist meistens in Eisen ausgegossen oder in eisernen Gefässen zusammengeschmolzen und enthält dadurch eine merkbare Menge Eisen. Bei der Zinkdestillation im Grossen kann man aus den thönernen Vorstössen Zink abnehmen, welches kein Eisen berührt hat. Diese sogenannten Zinkmännchen sind zu der Reduction rein genug. Sie enthalten meistens eine unbedeutende Spur Eisen, die sich durch Entfärben einiger Tropfen Chamäleonlösung verräth, wenn man eine Menge von 2 bis 3 Grm. Zink in destillirter Schwefelsäure aufgelöst hat. Man hat zwei Arten, die Reduction durch Zink zu bewirken.

Man wirft in die concentrirte noch heisse salzsaure Lösung kleine Stückchen Zink ein, die sich mit stürmischer Wasserstoffentwicklung lösen. Sobald ein Körnchen gelöst ist, muss man ein neues hinzufügen, weil sonst wieder Oxydation eintritt oder wenigstens die Reduction still steht. Die Reduction geht zwar schnell vor sich, allein sie fordert doch eine längere Aufmerksamkeit. Die vollständige Reduction erkennt man an der vollkommnen Farblosigkeit der Flüssigkeit oder durch einen Versuch mit Schwefelcyankalium, wenn man einen in die Eisenlösung eingetauchten dünnen Glasstab in ein Reagenzgläschen mit Schwefelcyankaliumlösung eintaucht. Hierbei darf keine stärkere Röthung stattfinden. Zu dieser Reductionsmethode löst man den Körper am besten in einer etwas weiten Probirröhre, die man während der Zinkwirkung schief stellt. Es entsteht dann von selbst ein lebhaftes Kreisen der Flüssigkeit, welches alle Theile derselben an das Zink bringt.

Fig. 87.



Reduction des Eisenoxyds zu Oxydul.

Die langsame Reduction geschieht in einer verdünnten und kalten Flüssigkeit. Sie dauert zwar etwas längere Zeit, allein man kann auch den Versuch sich selbst überlassen, und ihn nachher zu jeder Zeit der Messung unterwerfen.

Sie geschieht entweder in einem Glascylinder, auf dessen Boden man einige grössere Stücke amalgamirten Zinkes wirft, und darauf einen grossen Platinspatel setzt. Der Wasserstoff entwickelt sich am Platin und die Reduction geht sowohl auf dem Platin als auf dem Zinke vor sich.

Schnell und sicher macht man die Reduction in einer Flasche, welche eine so grosse Menge amalgamirter Zinkstücke enthält, dass die verdünnte Flüssigkeit sie eben nur überragt. Es entwickelt sich wenig Wasserstoffgas und dennoch geht die Reduction kräftig vor sich, weil der entwickelte Wasserstoff überhaupt nicht wirkt. Man bedeckt die Flasche mit einer Glasplatte, um Luftwechsel zu verhindern. Den Abgang des Zinkes ersetzt man von Zeit zu Zeit mit einigen neuen Stücken und einigen Tropfen Quecksilber, wodurch die Stücke glänzend erscheinen. Eine solche Reductionsflasche ist sehr bequem, immer bereit, wenn man in den Zwischenzeiten die Stücke hoch mit Wasser bedeckt aufbewahrt. Die Amalgamation hat den Vortheil, dass sich nicht viel mehr Zink löst, als dem Eisenoxyd entspricht, indem eine verdünnte Säure das amalgamirte Zink nicht angreift, während bei nicht amalgamirtem Zink zuletzt alle Säure mit Zinkoxyd gesättigt wird.

Die viel bequemere Reduction durch Zinnchlorür ist vorzugsweise bei Bestimmung durch doppelt chromsaures Kali anzuwenden.

Sucht man den Gehalt an metallischem Eisen, so nimmt man den Titre mit 0,1 Grm. Eisendraht oder mit 0,7 Grm. Eisendoppelsalz. Ein concretes Beispiel giebt Gelegenheit sämmtliche Berechnungen in Ausführung zu bringen.

Titrestellung:

0,7 Grm. schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak erforderten 17,3 CC. Chamäleon.

0,7 Grm. Eisendoppelsalz sind = 0,1 Grm. Eisen, also ist 1 CC. Chamäleon $= \frac{0,1}{17,3} = 0,00578$ Grm. Fe, oder 39,2 : 1000 = 0,7 : 17,85 Zehentnormal; nun ist aber x 17,3 = 17,85 = 1,032 als constanter Factor.

Analyse: 1 Grm. Eisenvitriol gebrauchte 32,6 CC. Chamäleon; wie viel Eisen enthält derselbe?

Empirisch berechnet: 32,6 mal 0,00578 geben 0,188424 Grm. Eisen oder 18,84 Proc. (nach der Formel 18,79 Proc.).

Systematisch berechnet: 32,6 CC. mit dem Factor 1,032 multiplicirt geben 33,64 CC. Zehentnormal, und diese mit dem systematischen Gehalt 1 CC. Zehentflüssigkeit oder 0,0056 multiplicirt geben 0,1883 Grm. = 18,83 Proc. Eisen.

Die specielle Anwendung auf Eisenerze und Schlacken im praktischen Theile.

---

§. 57. Manganhyperoxyd.

Substanz.	Formel.	Atom-gewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Zehent = 1 Proc. Substanz.	1 CC. Zehent ist gleich
69. Manganhyperoxyd	$Mn\,O_2$	43,57	0,4357 Grm.	0,004357 Grm.
70. Freier Sauerstoff	O	8	0,08	0,0008

2 At. Eisenoxydul zersetzen 1 At. $Mn\,O_2$, also 56 Eisen = 43,57 $Mn\,O_2$.

Metallisches Eisen × 0,778 = Manganhyperoxyd.
Krystall. Kleesäure × 1,125 = „

$$\frac{\text{Schwefels. Eisenoxydul-Ammoniak}}{9} = \text{Manganhyperoxyd.}$$

Eisendoppelsalz × 0,211 = Manganmetall
„ × 0,2019 = $Mn_2\,O_3$
„ × 0,2926 = $Mn_3\,O_4$
„ × 0,111 = $Mn\,O_2$

Alle Manganoxyde, welche mehr als eine gleiche Anzahl Atome Metall an Sauerstoff enthalten, haben sogenannten freien Sauerstoff und entwickeln mit Salzsäure eine äquivalente Menge Chlor. Dieses Chlor kann von Eisenoxydulsalzen gebunden werden, die dadurch in Oxydsalze übergehen, oder es kann die Kleesäure durch Wasserzersetzung in Kohlensäure verwandeln. In beiden Fällen wird der übrig bleibende Theil von Eisenoxydul und Kleesäure mit Chamäleon gemessen. Die Unlöslichkeit der Manganoxyde in Säuren ohne Zersetzung oder Chlorentwicklung bedingt, dass man diese Oxyde nicht mit einer eben genügenden Menge Eisensalz oder Kleesäure zersetzen kann, sondern dass man einen Ueberschuss davon anwenden muss, wodurch die Analyse immer zu einer Restanalyse wird. Die zur Zersetzung der Manganoxyde verwendeten Stoffe müssen gewogen werden, damit man sie trocken zugeben kann, und nicht genöthigt ist, eine zu grosse Verdünnung zu bewirken, welche hinderlich auf die Lösung anderer Stoffe, z. B. des Eisenoxydes, wirkt. Bedient man sich der Normalkleesäure, so löst sich durch Salzsäure das Eisenoxyd nicht mehr auf, und der etwa angewendete Braunstein ist weniger sicher aufgeschlossen.

In jedem Falle wird durch eine **Oxydationsanalyse nur der freie**

Sauerstoff gemessen, und nicht das Manganmetall, so dass man durch eine einzige Operation nicht die ganze Zusammensetzung des Oxydes erfährt.

Die Kenntniss des freien Sauerstoffs würde genügen, wenn man die Natur des Oxydes aus anderen Thatsachen wüsste.

Das Mangan hat folgende Oxyde:

1.	Manganoxydul	$Mn\,O$	= 35,57
2.	Manganoxyd	$Mn_2\,O_3$	= 79,14
3.	Manganoxydoxydul . .	$Mn_3\,O_4$	= 114,71
4.	Manganhyperoxyd . . .	$Mn\,O_2$	= 43,57

Von diesen Oxyden hat das Oxydul gar keinen freien Sauerstoff; die drei anderen Oxyde haben in einem Atom auch 1 Atom freien Sauerstoff, aber wie man aus den Atomzahlen ersieht, auf eine ungleiche Menge Substanz. Den freien Sauerstoff bestimmt man mit Eisensalz oder Kleesäure, indem man den Titre des Chamäleons auf dieselben Körper stellt.

Bei den natürlichen Manganoxyden handelt es sich meistens nur um den freien Sauerstoff, gleichgültig ob derselbe als $Mn_2\,O_3$ oder als $Mn\,O_2$ darin enthalten ist. Da aber zur Chlorbereitung für gleich viel freien Sauerstoff bei $Mn_2\,O_3$ gerade doppelt soviel Salzsäure im Rest bleibt, als bei $Mn\,O_2$, so ist es auch von Interesse, die eigentliche Zusammensetzung in Betreff der beiden gemischten Oxyde zu bestimmen.

Eine hierauf näher eingehende Untersuchung wird im praktischen Theile unter Braunstein vorkommen.

Uebermangansäure. §. 58.

Kleesäure $\times$ 0,337 = Uebermangansäure
" $\times$ 0,5023 = übermangansaurem Kali.
Schwefels. Eisenoxydul-Ammoniak $\times$ 0,05668 = Uebermangansäure
" " $\times$ 0,0807 = übermangans. Kali.

Die Titrestellung des Chamäleons ist zugleich seine Analyse in Bezug auf seinen Gehalt an Uebermangansäure. Diese, $Mn_2\,O_7$, wird zu 2 At. Manganoxydul $Mn_2\,O_2$ zersetzt, und giebt 5 At. Sauerstoff ab, und diese oxydiren 5 At. Kleesäure oder 10 At. Eisenoxydul.

Man wäge 0,56 Grm. Eisen, oder 3,92 Grm. Eisendoppelsalz, oder 0,63 Grm. Kleesäure ab, löse sie in Schwefelsäure und titrire sie roth.

Die verbrauchten Cubikcentimeter Chamäleon enthalten 0,2223 Grm. Uebermangansäure oder 0,3165 Grm. übermangansaures Kali, nämlich $\frac{1}{500}$ Atom von jedem, da man die Substanzen ebenfalls im System zu $\frac{1}{100}$ Atom abgewogen hat. Daraus kann man die Stärke leicht berechnen.

Wäre das Chamäleon Zehntellösung, so müssten 100 CC. auf obige Mengen verbraucht werden. Man berechnet also den Factor, um es in Zehntellösung zu verwandeln. Man kann aber auch beliebige Mengen der Titresubstanzen abwägen.

Z. B. 1 Grm. Eisendoppelsalz gebrauchte 22,1 CC. Chamäleon. 1 Grm. des Salzes ist $=$ 0,0807 Grm. übermangansauren Kalis, und diese sind in 22,1 CC. enthalten, also 100 CC. enthalten $\frac{100 \cdot 0,0807}{22,1}$ $=$ 0,364 Proc. übermangansaures Kali.

---

§. 59. Kleesäure.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalkleesäure ist gleich
71. Wasserleere Kleesäure . .	C_2O_3	36	3,6	0,036
72. Kleesäurehydrat	$C_2O_3 + 3HO$	63	6,3	0,063

Es bedarf keines ferneren Beweises, dass man Kleesäure mit Chamäleon messen könne, da das Chamäleon mit Kleesäure titrirt ist. Es findet also hier das Princip des Messens eines Körpers mit ihm selbst statt.

Kleesaure Salze werden abgewogen, in viel Wasser gelöst (1 Theil in 400), mit Schwefelsäure stark angesäuert und dann mit Chamäleon roth titrirt. Die verbrauchten CC. Chamäleon werden nach dem bekannten Titre auf CC. Normalkleesäure reducirt und diese auf den Körper berechnet. Die Resultate sind so genau, als der Titre des Chamäleons richtig genommen ist.

Ich will nur ein Beispiel anführen: 1 Grm. neutrales trockenes kleesaures Natron wurde in destillirtem Wasser gelöst und zu 500 CC. verdünnt. Davon wurden jedesmal 100 CC. herauspipettirt und mit Chamäleon bis zum Erscheinen der rosenrothen Farbe versetzt.

Es wurden verbraucht:

1. 16,2
2. 16,2
3. 16,2 CC. Chamäleon,

also auf die ganze Menge 81 CC.

Diese nach dem Tagestitre auf Normalkleesäure reducirt, gaben 14,945 CC. Normalkleesäure, und diese mit 0,067 ($NaO + C_2O_3 = 67$) multi-

plicirt, geben 1,00136 Grm. statt 1 Grm. kleesaures Natron. Da hier das ganze Gewicht herauskommt, so folgt daraus, dass das Salz wasserleer ist.

Die in Wasser unlöslichen kleesauren Salze lösen sich in Salzsäure und lassen sich dann mit Chamäleon bestimmen.

3 Grm. Rhabarber wurden mit Salzsäure versetzt und erwärmt; dann filtrirt und ausgewaschen. Die Flüssigkeit wurde mit Ammoniak versetzt, bis die braune Farbe eintrat. Nach 24 Stunden hatte sich ein festes weisses Pulver auf den Boden abgesetzt, von dem die gefärbte Flüssigkeit rein abgegossen werden konnte. Nach einmaligem Abwaschen und Absetzenlassen des Pulvers wurde es in Salzsäure gelöst und mit Chamäleon gemessen. Es wurden 7,2 CC. Chamäleon verbraucht. Diese waren, nach dem vorhandenen Titre, gleich 1,6214 CC. Normalkleesäure, und diese mit 0,064 (1 Atom kleesaurer Kalk = 64) multiplicirt, geben 0,10377 Grm. kleesauren Kalk = 3,44 Procent.

Kalk.

§. 60.

1 CC. reducirtes Zehntelchamäleon = 0,0028 Grm. Kalk.
1 CC. „ „ = 0,0050 Grm. kohlens. Kalk.

Kleesäure	× 0,444	= wasserleerem Kalk.
„	× 0,793	= kohlensaurem Kalk.
Eisendoppelsalz	× 0,07143	= Kalk.
„	× 0,12755	= kohlensaurem Kalk.

Die Bestimmung des reinen und mit Kohlensäure verbundenen Kalkes ist bereits auf alkalimetrischem Wege ausgeführt worden, und es bleibt diese Methode für grössere Mengen Kalk im reinen und kohlensauren Zustande immer die passendste. Die Kleesäure, welche mit dem Kalke ein sehr schwer lösliches Salz von gleichbleibender Zusammensetzung bildet, gestattet den Kalk aus allen seinen Verbindungen auszuscheiden, und mit sehr grosser Schärfe zu bestimmen, selbst wenn nur kleine Mengen davon vorhanden sind, da die Reaction des Chamäleons viel schärfer ist als die alkalimetrische.

Der Kalk wird aus seinen Lösungen nach den bekannten Regeln der analytischen Chemie mit gelösten kleesauren Salzen zu einer gewissen Zeit gefällt, und diese tritt bei den Mineralanalysen und bei Mineralwasseranalysen ein, nachdem Eisenoxyd und Thonerde aus der salzsauren Lösung durch Ammoniak gefällt sind und filtrirt worden ist. Den Niederschlag des kleesauren Kalkes sammelt man auf einem Filtrum und wäscht aus. Wenn der Niederschlag noch feucht ist, so spritzt man ihn mit einem Wasserstrahl in ein Becherglas, und wäscht das Filtrum mit erwärmter verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure aus. In dem Filtrat löst sich der kleesaure Kalk, man erwärmt gelinde und bestimmt die Kleesäure

nach dem beschriebenen Verfahren. Den Titre des Chamäleons nimmt man mit gewogener Kleesäure.

Es ist sicherer, den kleesauren Kalk direct, als durch Restanalyse aus der überstehenden klaren Flüssigkeit der Kleesäure zu bestimmen.

0,5 Grm. trockener reiner kohlensaurer Kalk wurde in wenig Salzsäure gelöst, mit Ammoniak versetzt und mit kleesaurem Ammoniak gefällt. Der ausgewaschene Niederschlag wurde vom Filtrum abgespritzt, dieses mit Salpetersäure und warmem Wasser ausgewaschen, und dann mit Chamäleon gemessen. Es wurden 54 CC. davon verbraucht. Der Titre des Chamäleons war: 0,315 Grm. Kleesäure = 5 CC. Normalkleesäure waren = 27 CC. Chamäleon.

$$27 : 5 = 54 : 10.$$

Es ist demnach die verbrauchte Chamäleonmenge = 10 CC. Normal, und diese mit 0,050 multiplicirt geben 0,5 Grm. kohlensauren Kalk, wie auch genommen war.

1 Litre Brunnenwasser mit Kleesäure gefällt, der gewaschene Niederschlag mit Chamäleon gemessen erforderte 21,5 CC. (Titre: 0,3 Grm. Kleesäure = 21,7 CC.). Die 21,5 CC. Chamäleon sind also = 0,297 Grm. Kleesäure, und diese $= \frac{0,297 \cdot 50}{63} =$ 0,236 Grm. kohlensaurem Kalk in 1 Litre Brunnenwasser.

Durch Restmethode wurden 0,238 Grm. erhalten.

---

§. 61. Indigo.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalkleesäure ist gleich
73. Indigo	?	?	7,415 Grm.	0,07415 Grm.

1 Grm. Indig = 0,742 Grm. Eisen,
1 „ Eisen = 1,348 „ Indig.

Die Bestimmung des Indigos auf seinen Handelswerth ist eine rein technische Operation ohne alle wissenschaftlichen Ansprüche. Sie entspricht aber vollkommen ihrem Zwecke, indem sie das Quantum desjenigen Stoffes vergleichsweise angiebt, welcher in der Technik allein Bedeutung hat, nämlich des blauen Farbestoffs. Alle bis jetzt angewendeten

und die vorliegende von mir angegebene Methode *) beruhen auf Entfärbung des Indigs durch Zerstörung desselben. Meistens zersetzt man den Indig durch Chlor; bei Chamäleon geschieht es mit Sauerstoff. Dies ist jedoch ganz gleichgültig und es kommt nur darauf an, welche Methode am leichtesten zu guten, unter sich übereinstimmenden Resultaten führt.

Tröpfelt man in eine schwefelsaure Indiglösung von bedeutender Verdünnung Chamäleonlösung, so bemerkt man im ersten Augenblicke wegen der Intensität der Farbe keine Veränderung, allmälig aber geht die blaue Farbe in die grüne über und diese wird heller, indem sich ein brauner Ton beimengt; lässt man nun Chamäleon unter beständigem Umschwenken tropfenweise hineinfallen, so verschwindet mit einem Male der letzte Stich von Grün, und ein schmutziges Gelb, bei grösserer Concentration ein schwaches Braun, ist an die Stelle getreten. Die Operation ist nun vollendet. Giebt man mehr Chamäleon hinzu, so wird die Farbe noch eine Zeit lang heller, allein die rothe Farbe des Chamäleons tritt noch lange nicht ein, weil die aus dem Indig entstandenen organischen Körper noch viel Chamäleon zerstören können, ohne selbst merkbare Erscheinungen darzubieten. Man hat also bei dieser Operation das Verschwinden der blauen und grünen Tinte, nicht aber das Eintreten der rothen Farbe des Chamäleons abzuwarten. Und darin liegt auch die Richtigkeit des Schlusses, dass die Färbekraft des Indigs proportional sei der zu seiner Zerstörung nöthigen Menge Chamäleonlösung, weil nur der Farbestoff zerstört wird. Um eine solche Bestimmung auf absolutes Maass zurückzuführen, hat man nur noch nachträglich den Titre der Chamäleonlösung mit metallischem Eisen oder Kleesäure zu bestimmen.

Es tritt jedoch bei allen diesen auf Zerstörung der Farbe gerichteten Erscheinungen eine Schwierigkeit ein, welche den Resultaten eine gewisse Unsicherheit und Willkürlichkeit giebt. Der Farbestoff ist allerdings der zerstörbarste Theil des Gemenges, allein bei nicht vollständiger Durchdringung beider Flüssigkeiten wirkt sowohl das Chlor als das Chamäleon auch auf andere Stoffe, mit denen es in Berührung kommt. Bei starkem Schütteln während des Mengens braucht man weniger Entfärbungsmittel, als wenn man schwach schüttelt, weil im letzteren Falle vor vollständiger Zerstörung des Farbestoffs auch andere Stoffe angegriffen werden, und sogar der entfärbte Farbestoff weiter gechlort und oxydirt wird.

Von einer schwefelsauren Indiglösung wurden 50 CC. herauspipettirt und unter starkem Schütteln mit Chlorwasser, welches aus einer Bürette ausfloss, gemengt. Es waren 46,7 CC. Chlorwasser gebraucht worden. Es wurden nun wieder 50 CC. derselben Indiglösung genommen und 46,7 CC. Chlorwasser hinzugelassen, dann das Glas verschlossen hingestellt und erst nach einigen Minuten umgerüttelt. Die Flüssigkeit war jetzt noch ganz blau, und um sie wie die erste Probe zu entfärben, mussten

*) Dingler's polytechn. Journal, 132, 363.

noch 10,8 CC. Chlorwasser hinzugelassen werden. Es ist klar, dass man bei verschiedener Manipulation des Mischens jede Zahl zwischen 46,7 und 57,5 CC. hätte erhalten können, und bei noch langsamerem Mischen weit über 57,5 CC. hinaus. Es muss deshalb bei allen derartigen Versuchen eine ganz gleiche Manipulation beobachtet werden, und bei den noch immer verschiedenen Zahlen ist offenbar die niedrigste der Wahrheit am nächsten. Es bleibt aber immer die Entfärbungsmethode bei Indigo eine der am wenigsten sicheren maassanalytischen Methoden und dürfte auch nicht leicht gründlich verbessert werden können, ausser wenn man einen Stoff entdeckte, welcher nur den blauen Farbestoff veränderte, wozu wenig Hoffnung vorhanden ist.

Der zu prüfende Indig muss unter allen Umständen in schwefelsaurer Lösung sein. Der im Wasser vertheilte Indig giebt gar keine deutlich wahrnehmbare Farbenveränderungen und erfordert viel mehr Entfärbungsmittel als der wirklich in Lösung befindliche.

Von einer schwefelsauren Indiglösung, welche 1 Grm. Indig im Litre enthielt, wurden 50 CC. durch 46,7 CC. Chlorwasser entfärbt.

Als 1 Grm. Indig in 1 Litre Wasser fein aufgeschlämmt war, konnten zu 50 CC. frisch geschüttelter Flüssigkeit 94 CC. Chlorwasser zugegeben werden, und noch erschien die Flüssigkeit trüb blau. Sie roch durchdringend nach Chlor und war noch nicht entfärbt. Chamäleon wirkt besser; es entfärbt auch suspendirten Indig vollständig, allein es geht eine weit grössere Menge darauf.

Es ist deshalb die vollständige Aufschliessung des Indigs in Schwefelsäure die erste unerlässliche Bedingung, und ob diese von den früheren Bearbeitern dieser Probe überall vollkommen erreicht worden sei, finde ich nirgendwo deutlich ausgesprochen. Es ist bekannt, dass, wenn man noch so fein gepulverten Indig mit Schwefelsäure behandelt, nach dem Verdünnen mit Wasser sich immer ein ungelöster Rest vorfindet, der sich im Glase absetzt oder auf dem Filtrum bleibt. Bei ungleicher Feinheit des Pulvers ist dieser Umstand allein schon hinreichend, die ganze Methode unsicher zu machen, denn der nicht gelöste Theil entgeht gänzlich der Chlorwirkung. Um eine vollständige Vertheilung des Indigs zu erhalten, hat man den Indig in einem Mörser mit Schwefelsäure abgerieben. Dies ist jedoch nicht genügend, denn ausserdem, dass die Schwefelsäure durch Wasseranziehung ihre lösende Kraft bald verliert, drückt sich der Indig auch durch das Pistill fest auf den Boden des Mörsers auf und entgeht durch seine schlüpfrige Consistenz ganz der Vertheilung. Spült man einen solchen Mörser mit Wasser aus, so bleiben die festgedrückten Theile am Boden sitzen und geben bei künstlicher Ablösung mit der Fahne einer Feder eine trübe Lösung.

Um den Indig vollständig mit der Schwefelsäure in Berührung zu bringen und bei abgehaltenem Luftzutritt beliebig lange zerdrücken zu können, bedient man sich mit dem besten Erfolge der folgenden Methode.

Man wägt 1 Grm. feingepulverten getrockneten Indig genau ab, bringt ihn in ein mit Glasstopfen gut verschliessbares, etwa 4 Unzen haltendes Glas, worin sich schon mehrere Unzen gekörnte Granaten befinden. Diese Steine werden in Böhmen aus dem Granatfels herausgemahlen und zum Tariren verwendet. Man kann sie pfündweise von Batka, jetzt Alois Kreidl, in Prag zu sehr billigem Preise erhalten. Man vertheilt das Indigpulver erst trocken durch kräftiges Umschütteln und giebt dann 12 bis 15 Grm. concentrirte Schwefelsäure, was gemessen 7 bis 8 CC. ausmacht, hinzu. Man setzt nun den Glasstopfen fest auf und schüttelt kräftig mit den Granaten um. Es findet dadurch die vollständigste Vertheilung statt, und wenn man das Glas 6 bis 8 Stunden bei dann und wann wiederholtem Schütteln an einen mildwarmen Platz stellt, so ist eine vollständige Auflösung erfolgt. Man öffnet nun die Flasche, füllt sie halb mit Wasser und giesst nach gehörigem Umschwenken in eine Litreflasche ab. Die Granaten verhindern hier die augenblickliche Vermischung von Schwefelsäure und Wasser und dadurch auch die zu starke Erhitzung des Glasbodens. Es ist dabei nie eine Flasche gesprungen. Durch öfteres Auswaschen der Granaten bleiben dieselben bald von allem Indig befreit zurück. Die Litreflasche füllt man bis an die Marke an und vermischt das Gemenge gehörig. Man hat nun 1 Grm. Indig in 1 Litre gleichmässig vertheilt und gelöst. Von dieser Flüssigkeit pipettirt man 100 CC. in ein anderes geräumiges Glas, verdünnt mit 300 bis 400 CC. Wasser und giebt dann das Chamäleon tropfenweise unter beständigem Umschütteln hinzu. Die Farbe der Flüssigkeit geht bald in Grün und Braun über. Sobald der letzte Rest von Grün verschwunden ist, liest man die verbrauchte Chamäleonlösung ab. Man hat Substanz genug, um den Versuch noch neunmal zu wiederholen, wird es aber nur noch einmal thun müssen. Geben beide Versuche übereinstimmende Zahlen, so kann man den Versuch als beendigt ansehen und aufs Ganze schliessen. Man erhält niemals gleichbleibende Zahlen, wenn man ungleich verdünnt. Die verdünnteste Lösung erfordert am wenigsten Chamäleon, weil in der concentrirteren das Chamäleon örtlich auch mit anderen Stoffen in Wechselwirkung tritt und vernichtet wird, ehe es mit fernerem Farbestoffe zusammenkommt. Verdünnung wirkt also genau so, wie starkes Umschütteln.

Um die Anwendbarkeit der Methode praktisch zu versuchen, verschaffte ich mir von einem hiesigen Handelshause fünf Indigproben, welche als folgende bezeichnet waren:

Nr. 1. Java, sehr fein,
„ 2. Bengal, sehr fein,
„ 3. Caraque, gering von Ansehen,
„ 4. Madras, mittelmässig von Ansehen,
„ 5. Kurpah, mittelmässig;

dazu kam

Nr. 6. ein gestohlener Indig, Gegenstand einer Criminaluntersuchung,

„ 7. Indig, von welchem Nr. 6 muthmaasslich gestohlen war und deren Identität nachgewiesen werden sollte.

Alle Sorten wurden fein zerrieben zu $^1/_2$ Grm. in Gläser gebracht und mit Granaten geschüttelt, dann in jede Flasche 5 CC. concentrirte Schwefelsäure pipettirt und tüchtig geschüttelt. Die Gläser wurden an einen warmen Ort gestellt und nach 5 Stunden der Reihe nach vorgenommen, zu 1 Litre verdünnt, daraus 50 CC. herausgenommen und mit demselben Chamäleon entfärbt.

Nr. 1. Java 50 CC. erforderten Chamäleon:

1. 3,25 CC.
2. 3,15 „
100 CC.: 3. 6,4 „

folglich 1000 CC. = 64 CC. Chamäleon.

Nr. 2. Bengal.

50 CC. Lösung = 1. 3,2 CC. Chamäleon
2. 3,2 „ „
3. 3,2 „ „

1000 CC. = 64 CC. Chamäleon.

Nr. 3. Caraque.

50 CC. = 1. 1,8 CC. Chamäleon
2. 1,75 „ „
3. 1,7 „ „

Mittel 1,75 CC., per 1 Litre = 35 CC.

Nr. 4. Madras.

50 CC. = 1. 2,45 CC. Chamäleon
2. 2,5 „ „
3. 2,5 „ „
4. 2,5 „ „

Mehrzahl 2,5 CC.; per 1 Litre = 50 CC.

Nr. 5. Kurpah.

50 CC. = 1. 2,6 CC. Chamäleon
2. 2,5 „ „
3. 2,6 „ „
4. 2,6 „ „

Mehrzahl 2,6 CC.; per 1 Litre = 52 CC. Chamäleon.

Nr. 6. Entwendeter Indig.

50 CC. = 1. 3 CC. Chamäleon
2. 3 „ „
3. 3 „ „

der 1 Litre = 60 CC.

Nr. 7. Vergleichsindig zu Nr. 6.

50 CC. = 1. 3 CC. Chamäleon
2. 3 „ „
3. 3,05 „ „

Mehrzahl 3 CC.; per 1 Litre = 60 CC.

Der Titre des Chamäleons war 24,5 CC. für 1/4 Grm. Eisen = 98 CC. per 1 Grm.

Berechnet man darauf die einzelnen gewonnenen Resultate, so ist 1 Grm. Indig

von Nr. 1. = 0,653 Grm. metall. Eisen
„ 2. = 0,653 „ „ „
„ 3. = 0,357 „ „ „
„ 4. = 0,510 „ „ „
„ 5. = 0,530 „ „ „
„ 6. = 0,612 „ „ „
„ 7. = 0,612 „ „ „

Später erhielt ich von Hrn. Prof. Heinrich Rose eine Probe von reinem Indig, welchen derselbe durch Reduction und Oxydation bereitet hatte. Es war mir nun möglich, die obigen nur vergleichbaren Resultate auf einen reinen Indig, wenigstens so rein, als man ihn auf diesem Wege darstellen konnte, zu beziehen.

0,571 Grm. über Chlorcalcium getrockneter Indig wurden in der beschriebenen Weise aufgelöst, zu 500 CC. verdünnt, davon 100 CC. herausgenommen und mit Chamäleon entfärbt. Es wurden erfordert

1. 8,2 CC. Chamäleon
2. 8,2 „ „

im Ganzen also 5 mal 8,2 = 41 CC. Chamäleon, dessen Titre war 27 CC. = 5 CC. Normalkleesäure. Diese 41 CC. sind also = 7,5926 CC. Normalkleesäure, welche selbst der angewendeten Menge von 0,571 Grm. reinem Indig entsprechen.

Es ist demnach 1 CC. Normalkleesäure $= \frac{0,571}{7,5653} = 0,0752$ Grm. Indig.

Nun ist aber auch 1 CC. Normalkleesäure = 0,056 Grm. metallischem Eisen, folglich 0,056 Grm. metall. Eisen = 0,0752 Grm. Indig, und daraus 1 Grm. reiner Indig $= \frac{0,056}{0,0752} = 0,745$ Grm. reinem Eisen.

Es ist nun möglich, die obigen Resultate auf Procente reinen Indigs zu berechnen. Nr. 1. enthält z. B. $\frac{0,653 \cdot 100}{0,745} = 87,65$ Proc.

Demnach enthält

1.	Java	87,65 Proc.
2.	Bengal ...	87,65 „
3.	Caraque ...	48 „
4.	Madras ...	68,46 „
5.	Kurpah ...	71,14 „
6.	....	82,15 „
7.	....	82,15 „

Von den anderen Methoden, den Indig auf ein bestimmtes, vergleichbares Maass zurückzuführen, ist jene von Bolley (Dingler's polytechn. Journal, Bd. 119, S. 114) zu erwähnen. Er zerstört den Indig durch eine titrirte Lösung von chlorsaurem Kali, welche er der erhitzten, mit Salzsäure versetzten Indiglösung zufügt. Da sich hierbei Chlor entwickeln muss, welches dann den Indig zerstört, so sind die Erscheinungen dieselben, wie bei Anwendung von Chlorwasser. Nur erlaubt das chlorsaure Kali, wegen seiner bestimmten Zusammensetzung und sonstigen physischen Eigenschaften, die Menge des Chlors immer zu wissen. Ein Nachtheil ist, dass verdünntes chlorsaures Kali nur in der Wärme oder Siedhitze den Indig zerstört, was Chlor schon bei gewöhnlicher Temperatur thut.

Schlummberger (Dingler's polytechn. Journal, Bd. 84, S. 369) titrirt seine Chlorkalklösung mit reinem Indig, den er durch Oxydation einer Indigküpe an der Luft dargestellt hat. Indem er diesen Indig als rein = 100 Proc. annimmt und danach seine Chlorkalklösung abliest, kann er den Verbrauch derselben Chlorkalklösung bei anderen Indigsorten auf reinen Indig berechnen. Da die Chlorkalklösung nicht haltbar ist, so erfordert jeder Versuch nach längerer Zeit eine neue Titrirung mit reinem Indig, welcher ein schwierig herzustellender und theurer Körper ist.

Penny (Dingler's polytechn. Journal, Bd. 128, S. 208) wendet saures chromsaures Kali und Salzsäure zur Entfärbung des Indigs an. Da sich durch Wechselwirkung dieser Stoffe ebenfalls Chlor bildet, so tritt diese Methode in die Reihe der mit Chlor arbeitenden. Sie gehört mit zu den besten, da das saure chromsaure Kali seinen Titre behält, die Lösung auch zu anderen Arbeiten der Maassanalyse dienlich ist und mit Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur auf Indig wirkt, was es vor dem chlorsauren Kali voraus hat. Dass das gebildete Chromoxydsalz eine grünliche Farbe hat, ist ein Nachtheil, welcher das Erkennen erschwert.

Alle Chlormethoden haben die Eigenthümlichkeit des Nachbleichens. Schwach grüne Flüssigkeiten verlieren nach einiger Zeit den Rest der grünen Farbe und erscheinen dann ganz gebleicht; stark nach Chlor riechende Flüssigkeiten sind anfangs noch grün gefärbt. Setzt man einer eben entfärbten Probe frische Indiglösung zu, so wird sie nicht sogleich blau gefärbt, sondern eine namhafte Menge des neuen Zusatzes wird noch entfärbt.

B l e i.

Eisendoppelsalz × 0,264 = Blei.

§. 62.

Die Bestimmung des Bleies durch Kleesäure ist ebenfalls durch Hempel vorgeschlagen worden. Es dürfen natürlich in der Lösung, aus welcher das Blei durch Kleesäure gefällt werden soll, keine anderen Metalloxyde oder Erden vorhanden sein, welche mit Kleesäure niederfallen können. Der gewaschene Niederschlag von kleesaurem Bleioxyd wird mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt und mit Chamäleon bis zum Hellrothen austitrirt.

Hat man den Titre des Chamäleons mit dem Eisendoppelsalze genommen, so erhält man das verbrauchte Chamäleon in Grammen dieses Salzes, welche mit der obigen Zahl 0,264 multiplicirt metallisches Blei geben. Es ist nämlich 1 At. Blei (103,57), dividirt durch 2 At. Eisendoppelsalz (392), gleich diesem Bruche.

Da bei dieser Methode nicht das Blei selbst, sondern die mitgefällte Kleesäure bestimmt wird, so hängt die Richtigkeit der Resultate von der vollständigen Fällung im neutralen Zustande ab. Es darf nichts gelöst bleiben, und es darf nichts Fremdes mit niederfallen. Alle mit dieser Methode angestellten Versuche haben einen Verlust an Blei gegeben, und dieser ist in der Löslichkeit des kleesauren Bleioxydes zu suchen. Wenn man neutrales salpetersaures Bleioxyd mit einem kleinen Ueberschuss von neutralem kleesauren Ammoniak fällt, warm stellt bis zum Absetzen, so giebt die abgegossene Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffwasser eine stark bräunliche Färbung. Dasselbe geschieht, wenn kleesaures Natron zum Fällen genommen wurde. Nimmt man einen grossen Ueberschuss von kleesaurem Ammoniak, so ist die Trübung durch Schwefelwasserstoff noch stärker. Diese Löslichkeit ergiebt sich auch daraus, dass kleesaures Bleioxyd durch kohlensaures Natron mit Leichtigkeit zersetzt wird. Lässt man das salpetersaure Bleioxyd in die Lösung von kleesaurem Ammoniak fallen, so lösen sich die gebildeten Flocken ziemlich lange auf, bis endlich der Niederschlag bleibend wird. Dies zeigt eine Neigung zur Doppelsalzbildung an. Man kann deshalb die umgekehrte Fällung schon aus diesem Grunde nicht vornehmen. Denn da man die Menge des Bleioxydes, welches bestimmt werden soll, nicht kennt, so wird man leicht einen zu grossen Ueberschuss des kleesauren Ammoniaks verwenden, welches lösend auf den Niederschlag wirkt. Fällt man aber mit kleesaurem Ammoniak, welches zur Bleilösung gesetzt wird, die in den meisten Fällen eine salpetersaure sein wird, so wird salpetersaures Bleioxyd mit niedergerissen. Aus diesem Grunde fehlt es an Kleesäure im Niederschlag, und da gerade diese, und nicht das Bleioxyd durch Chamäleon gemessen wird, so wird auch hierdurch ein Deficit entstehen, wie es die Versuche ergeben haben.

So wurden aus 0,5 Grm. salpetersaurem Bleioxyd 0,493 Grm. und 0,489 Grm. wieder gewonnen, und was das Schlimmste ist, die Verluste sind nicht gleichbleibend, sondern von der Art des Fällens, dem Ueberschuss des Fällungsmittels, der Verdünnung und dergl. abhängig.

Eine andere maassanalytische Methode für Blei ist von Schwarz angegeben worden. Sie besteht darin, dass man das gelöste Bleisalz mit neutralem oder saurem chromsauren Kali fällt, und den ausgewaschenen Niederschlag mit Eisenoxydulsalzen zersetzt, und den Ueberschuss des Eisenoxyduls mit Chamäleon zurückmisst. Die Analyse wird also in dieses Capitel gehören.

Es wird hier ebenfalls nicht das Bleioxyd selbst, sondern die mitgefällte Chromsäure bestimmt, und die Richtigkeit der Resultate hängt, genau wie im vorhergehenden Falle, von der richtigen Zusammensetzung des Niederschlages ab. Der Niederschlag hat aber auch dieselben Unarten wie das kleesaure Bleioxyd; seine Zusammensetzung ist etwas wandelbar nach der Art der Fällung und der Verdünnung, und da er ausserdem schwierig von dem Eisensalz zersetzt wird, so können wir von dieser Methode absehen. Eine auf die blosse Fällung des Bleies durch chromsaures Kali gerichtete Methode wird unter den Fällungsanalysen betrachtet werden.

Es geht aus allem hervor, dass man bis jetzt Blei nicht durch einen mitgefällten Körper analytisch bestimmen könne, sondern dass man wo möglich die Bestimmung des Bleioxydes selber versuchen müsse, was bereits in der Alkalimetrie mit den basischen Eigenschaften des Bleioxyd gelungen ist.

---

§. 63.

Kupfer.

1. Kleesäuretitre.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalkleesäure ist gleich
74. 2 At. Kupfer .	2 Cu	63,36	6,336 Grm.	0,06336 Grm.
75. 1 At. Kupferoxydul . . .	Cu_2O	71,36	7,136	0,07136
76. 2 At. Kupferoxyd	2 CuO	79,36	7,936	0,07936
77. 2 At. tr. Kupfervitriol . . .	$2(CuO + SO_3)$	159,36	15,936	0,15936
78. 2 At. krystall. Kupfervitriol	$2(CuO + SO_3 + 5HO)$	249,36	24,936	0,24936

2. Eisentitre.

a. Eisen $\times$ 1,1314 = Kupfer,
" $\times$ 1,4171 = Kupferoxyd,
" $\times$ 4,453 = kryst. Kupfervitriol.

b. Schwefels. Eisenoxydulammoniak $\times$ 0,16163 = Kupfer,
" " $\times$ 0,2024 = Kupferoxyd,
" " $\times$ 0,6361 = kryst. Kupfervitriol,

1. Nach Schwarz, durch Oxydation des Kupferoxyduls.

Eine auf Reduction des Kupferoxyds durch Traubenzucker in alkalischer Lösung und Bestimmung des gebildeten Kupferoxyduls gegründete Methode ist von Schwarz*) angegeben worden. Sie ist gleichsam die Umkehrung der Zuckerbestimmungsmethode, gründet sich wenigstens auf dieselbe Zersetzung.

Schwarz zersetzt die alkalische Kupferlösung durch einen Ueberschuss von Traubenzucker unter Erwärmung, filtrirt die Flüssigkeit von dem gebildeten Kupferoxydul ab, zersetzt das Kupferoxydul durch Eisenchlorid und Salzsäure, wodurch Eisenchlorür und Kupferchlorid gebildet werden, und bestimmt das Eisenchlorür mit Chamäleon. Ich weiche von diesem Gange nur insofern ab, als ich nur ein wenig Eisenchlorid anwende, da das gelöste Kupferchlorür die Chamäleonflüssigkeit in derselben Art und viel deutlicher erkennbar zersetzt, weil die gelbe Farbe des Eisenchlorids nicht dazwischen tritt.

Bekanntlich besteht die Trommer'sche Probe, Traubenzucker zu entdecken, in der Anwendung einer alkalischen Kupferlösung. Dieselbe ist nur möglich, wenn gleichzeitig fixe organische Säuren, z. B. Weinsäure, sich in der Lösung befinden. Es entsteht dann eine tief lazurblaue Flüssigkeit, ganz von derselben Farbe, wie das Kupferoxydammoniak. Wird die alkalische Kupferlösung mit Traubenzucker oder Milchzucker erwärmt, so trübt sie sich bei einer etwas höheren Temperatur und erscheint hellgrün, dann nimmt sie eine Missfarbe aus Grünblau und Roth an und endlich tritt die rothe Farbe des Kupferoxyduls immer deutlicher auf, bis zuletzt ein brennend rothes Pulver in der Flüssigkeit suspendirt ist. Dasselbe ist Kupferoxydul, Cu_2O, und in der alkalischen Flüssigkeit unlöslich. Es hat eine compacte, fast krystallinische Structur und kann durch ein Filtrum leicht von der Flüssigkeit getrennt werden. Diese hat jede Spur von der Kupferfarbe verloren und ist entweder farblos, hellgelb, oder, wenn viel Traubenzucker und Kali vorhanden war, braunroth gefärbt. Eine gelbliche Färbung ist ein sicheres Zeichen, dass alles Kupfer gefällt ist. Kocht man längere Zeit, was ganz überflüssig ist, so wird die Farbe des Niederschlags schmutzig braunroth, was von einer anderen Cohäsion herrührt, und, nach Schwarz, auf das Resultat

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 84, S. 84.

ohne Einfluss ist, wie ich es auch gefunden habe. Es wird sich demnach das praktische Verfahren bei der Kupferbestimmung in folgender Art gestalten.

Man löst die kupferhaltige gewogene Substanz in Wasser oder Säuren auf, bringt sie in eine Kochflasche und stumpft den grossen Ueberschuss der Säure mit kohlensaurem Natron ab, setzt eine kleine Menge neutrales weinsaures Kali zu und löst. Es entsteht bei neutralen Salzen ein hellgrüner Niederschlag von weinsaurem Kupferoxyd. Man giebt jetzt ätzendes Kali oder Natron hinzu, bis Alles zu einer tief blauen Flüssigkeit gelöst ist. Sollte dies nicht sogleich eintreten, sondern ein Niederschlag bleiben, so fügt man noch etwas weinsaures Kali hinzu. Man erwärmt die Flüssigkeit im Wasserbade oder über einer kleinen Weingeistflamme auf 40 bis 50° R. und setzt reinen Stärkezucker oder Honigzucker, selbst reinen weissen Honig hinzu. Es treten nun die oben beschriebenen Farbenänderungen der Reihe nach ein. Sehr gut ist es, öfters umzuschütteln, damit kein Theil der Flüssigkeit zu stark erhitzt werde. Wenn der Niederschlag die brennend rothe Farbe angenommen hat, nimmt man das Glas vom Feuer, verdünnt etwas mit Wasser und giesst die Flüssigkeit auf ein bereits vorbereitetes nasses Filtrum von gutem, leicht durchlassendem Papier.

Man süsst den Niederschlag mit heissem Wasser aus, bis dasselbe geschmack- und farblos abläuft. Sollte anfänglich etwas von dem Niederschlage mit durchgehen, so giesst man noch einmal auf. Wenn man zu schwach erhitzt hat, so ist das Kupferoxydul gelb und Hydrat. Es setzt sich dann aus dem Filtrate nach längerer Ruhe noch etwas Kupferoxydul ab, welches der ersten Probe entgeht. Es haftet so fest am Boden, dass man die Flüssigkeit am folgenden Tage rein abgiessen und den Niederschlag abwaschen kann, um ihn noch nachträglich in Salzsäure zu lösen und mit Chamäleon zu messen. Wenn die Flüssigkeit vor dem Abfiltriren gekocht hat, so findet das Durchlaufen von Kupferoxydul weniger statt. Hat sie stark oder lange gekocht, so wird das Kupferoxydul, wie schon erwähnt, schmutzig braunroth. Dieses Oxydul schwebt lange in der Salzsäure, ehe es sich löst, so dass ich vermuthete, es wäre metallisches Kupfer, dessen Farbe es zeigte. Zuletzt löste es sich aber vollständig auf und gab auch dasselbe Resultat, wie weniger lange gekochte Niederschläge. Das ausgewaschene Filtrum sammt Niederschlag bringt man in eine weithalsige Flasche, schüttet eine gute Menge Kochsalz hinzu und dann Salzsäure. Das Kupferoxydul löst sich zu farblosem Kupferchlorür. Da dies ziemlich schwerlöslich ist, so ist das Kochsalz zugegeben, welches damit eine leicht lösliche Doppelverbindung bildet. Die vollkommen farblose Flüssigkeit verdünnt man noch ansehnlich und lässt unter beständigem Umschütteln das Chamäleon hinzufliessen. Die Anwesenheit der Filterstücke in der Flüssigkeit hindert durchaus nicht die Anwendung des Chamäleons, da man nach geschehener Uebersättigung die rosenrothe Farbe oft lange Zeit stehen sieht.

Die Berechnung gründet sich auf folgende Thatsachen: 1 Atom Kupferoxydul, welches 2 At. Kupfer enthält, nimmt 1 At. Sauerstoff auf; 2 At. Eisenoxydul, welche 2 At. Eisen enthalten, nehmen ebenfalls 1 At. Sauerstoff auf; folglich ist 1 At. Eisen oder Eisendoppelsalz gleich 1 At. Kupfer oder einer Kupferverbindung, welche 1 At. Kupfer enthält. Es sind demnach 28 Eisen = 31,68 Kupfer = 39,68 Kupferoxyd = 124,68 kryst. Kupfervitriol; und 196 schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak sind denselben Werthen gleich. Hat man das Chamäleon auf Kleesäuretitre stehen, so ist 1 CC. Kleesäure = $^2/_{1000}$ eines Atoms von Kupfer oder Kupferverbindung, weil 1 At. Kleesäure eben so viel Sauerstoff aufnimmt, als 2 At. Kupfer im Oxydul. Es wurden folgende Analysen gemacht:

0,606 Grm. galvanisch gefälltes Kupfer wurden in Salpetersäure gelöst, die freie Säure mit kohlensaurem Natron abgestumpft, dann weinsaures Kali und Aetzkali bis zur Lösung hinzugesetzt. Die erwärmte Flüssigkeit wurde mit Honigzucker versetzt und bis zum Rothwerden erwärmt, dann filtrirt und mit heissem Wasser ausgesüsst, der Niederschlag sammt Filtrum in eine weithalsige Flasche gebracht, mit Kochsalz und Salzsäure versetzt und mit Chamäleon titrirt.

Der Titre des Chamäleons war in zwei ganz gleichen Versuchen: 1 Grm. schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak = 10,8 CC. Chamäleon.

Im obigen Falle wurden 39,9 CC. Chamäleon verbraucht. Diese auf das Eisendoppelsalz bezogen, geben 3,694 Grm. desselben, und diese Zahl mit 0,16163 multiplicirt, giebt **0,597** Grm. Kupfer statt 0,606 Grm.

1,007 Grm. galvanisches Kupfer, eben so behandelt, erforderten 66,4 CC. Chamäleon = 6,148 Grm. Eisendoppelsalz. 6,1472 $\times$ 0,16163 = **0,9937** Grm. Kupfer statt 1,007 Grm.

2. Nach Carl Mohr, durch Fällung mit Eisen und Bestimmung des Eisenoxyduls.

Eine andere Bestimmung des Kupfers, die mit Chamäleon beendigt wird, ist von meinem Sohne Carl *) angegeben worden.

Die bekannte Thatsache, dass Kupferoxydsalze von metallischem Eisen gefällt werden und dieses in Oxydul übergeht, liegt dem Verfahren zu Grunde. Die Menge des Eisenoxydulsalzes wird durch übermangansaures Kali bestimmt.

Man bringt das gelöste Kupfersalz mit einigen Tropfen Salzsäure und etwa $^1/_4$ reinem Kochsalz in ein mit einem eingeriebenen Stöpsel gut schliessendes Glas und dazu eine Anzahl weicher Eisendrähte. Es tritt sogleich die Reduction ein, die durch eine gelinde Wärme von 25 bis 30° R. beschleunigt wird. In dem Maasse, als die Ausscheidung des Kupfers vor sich geht, wird die Oberfläche der Reduction grösser, so dass in einer Zeit von 1 bis 2 Stunden alles Kupfer metallisch ausgeschieden ist. Es lässt sich alsdann durch Schwefelwasserstoff in der sauren Lösung keine Spur Kupfer nachweisen. — Es ist dabei Folgendes zu beach-

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 92, S. 97.

ten. Die Lösung darf nicht zu sauer sein, indem alsdann sich neben der Reduction noch Eisen auflöst. Auch ist es gut, keine zu starke Wärme einwirken zu lassen, indem dadurch ein basisches Eisenoxydsalz als ein flockiger Niederschlag sich ausscheidet, der auf Chamäleon ohne Wirkung ist. — Nach vollendeter Reduction, was man an der hellen Farbe der Flüssigkeit erkennt, hat man an der Stelle des Kupferoxydsalzes ein Eisenoxydulsalz nach der Formel $CuO + SO_3 + Fe = FeO + SO_3 + Cu$. Es folgt jetzt die Titrirung mit Chamäleon. Man verdünnt die Flüssigkeit mit dem ausgeschiedenen pulverigen Kupfer zu 300 oder 500 CC., von der man 50 oder 100 CC. mit der Pipette herauszieht und mit Chamäleon titrirt. Dadurch ist es möglich, mehrere Controlanalysen mit derselben Flüssigkeit zu machen, um ein sichreres Resultat zu erhalten. Das Cementkupfer setzt sich leicht ab und wird von der Pipette nicht aufgesogen. Die geringe Menge Kochsalz und die freie Säure befördern durch vermehrte Leitungsfähigkeit die Zersetzung.

Es mögen hier einige Analysen folgen:

1,120 Grm. krystallisirter Kupfervitriol wurden so behandelt. 50 CC. von der zu 300 CC. verdünnten Flüssigkeit forderten 5 CC. Chamäleon, also die ganze Menge 30 CC. Die Stärke des Chamäleons war für $^1/_2$ Grm. Eisen zu 60 CC. gefunden worden.

Man berechnet erst das Eisen, welches hier ersichtlich 0,25 Grm. betragen muss, und multiplicirt dies mit dem an der Spitze stehenden Quotienten des Atomgewichts der Verbindung, dividirt durch das Atomgewicht des Eisens (28); 0,25 mal 4,453 giebt 1,113 Grm. Kupfervitriol statt der genommenen 1,120 Grm.

In einem anderen Falle wurden für 1 Grm. Kupfervitriol 1,004 Grm. gefunden; für 1,4627 Grm. Kupfervitriol wurden 1,468 Grm. erhalten.

Rothkupferdraht wurde derselben Behandlung unterworfen. In der salpetersauren Lösung wurde die Salpetersäure durch Kochen mit Salzsäure zerstört und die Lösung um ein Bedeutendes eingedampft. Der Ueberschuss an Säure wurde durch kohlensaures Natron bis zur geringen sauren Reaction weggenommen, wodurch zugleich die zur besseren Leitungsfähigkeit nöthige Menge Kochsalz gebildet wurde.

0,5 Grm. Rothkupferdraht titrirten sich zu 0,5001 Grm., in einem anderen Falle zu 0,501 Grm.

Die Analyse des Messings geschieht nach derselben Art, indem das Zink keineswegs störend einwirkt.

Ein Eisengehalt würde sich als Kupfergehalt berechnen, wenn er vorhanden wäre. Man kann das Eisen getrennt bestimmen, wenn man die Lösung mit reinem Zink vollkommen ausfällt, wo dann das Eisen als Oxydul übrig bleibt und mit Chamäleon direct bestimmt wird. Andere Metalle, welche ebenfalls von Eisen gefällt werden, müssen durch analytische Operationen vorher getrennt werden. Diejenigen Metalle, welche in chemischer Beziehung dem Eisen sehr nahe stehen, wie Zink, Nickel.

Mangan, haben nicht den geringsten Einfluss auf die Reduction und können als Oxyde resp. Oxydule neben dem Kupferoxyd in Lösung sein.

Man hatte bei dieser Bestimmung die Gelegenheit gehabt, zu beobachten, dass das ausgeschiedene Cementkupfer allmälig von verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure zu einem Kupferoxydsalz auf Kosten des Sauerstoffs der Schwefelsäure aufgelöst wird. Ausgewaschenes Cementkupfer wurde mit viel destillirtem Wasser versetzt und einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure zugesetzt. Nach 10 Minuten zeigte die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff schon eine deutliche Reaction auf Kupfer, und nach einer Stunde machte das durch Schwefelwasserstoff entstehende Schwefelkupfer die Flüssigkeit undurchsichtig. Es lag nun der Gedanke nahe, dass bei der Oxydation sich auch schweflige Säure gebildet habe, und dieselbe ward auch durch das empfindliche Löwenthal'sche Reagens (Dingl. Journ. CXXX, 398), welches eine verdünnte Lösung von Ferridcyankalium mit einigen Tropfen einer oxydulfreien Eisenchloridlösung ist, in der That aufgefunden. Wahrscheinlich hat diese Erscheinung in der grossen Oberfläche des metallischen Kupfers ihren Grund.

3. Nach Fleitmann, durch Fällung von metallischem Kupfer, Auflösen desselben in Eisenchlorid, und Bestimmung des gebildeten Eisenoxyduls.

c. Schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak $\times$ 0,08081 = Kupfer.

Eine Kupferbestimmung dem Gewichte nach wurde von mir in den Annalen der Chemie und Pharmacie (Bd. 96, S. 215) mitgetheilt, und von Fleitmann (Bd. 98, S. 141) zu einer maassanalytischen Methode benutzt. Die Gewichtsbestimmung besteht darin, dass das Kupfer durch metallisches Zink in salzsaurer Lösung gefällt und im trockenen Zustande gewogen wird. Diese Analyse ist so einfach und giebt so sichere Resultate, dass sie wohl an der Stelle mancher maassanalytischen Methode gestellt zu werden verdient. Man bedarf dazu eines destillirten Zinkes, welches sich in reiner Salzsäure oder Schwefelsäure ohne Rückstand löst. Die Kupferlösung darf keine Salpetersäure und keine andere durch Zink fällbare Metalle enthalten. Nun ist aber die häufigste Beimengung des Kupfers das Eisen, welches diesen Process nicht stört, sondern selbst neben dem Kupfer sehr leicht bestimmt werden kann.

Kupferoxydhaltige Erze und Hüttenproducte werden in Salzsäure gelöst und dann mit Zink behandelt. Das metallische Kupfer und die Schwefelungsstufen des Kupfers lösen sich nicht in Salzsäure. Um eine möglichst geringe Menge Salpetersäure im Ueberschuss zu haben, bewirkt man die Lösung der Probe in der Art, dass man sie in Salzsäure erwärmt und dann die Salpetersäure tropfenweise zugiebt, bis Auflösung eingetreten ist. Die jedesmal eintretende Gasentwickelung (NO_2) wartet man ab, ehe man neue Salpetersäure zugiebt. Zuletzt erhitzt man stark bis zum Kochen, um alle noch vorhandene Salpetersäure zu zerstören. Auch kann man durch Eisenvitriol und Kochen die Salpetersäure zerstören, wenn

man sonst kein Eisen in der Probe bestimmen will. Das Zink zersetzt die Kupfersalze unter vollständiger Entfärbung der Flüssigkeit, nachdem sie durch verschiedene Farbentöne durchgegangen ist. Man kann auch eine Probe mit Schwefelwasserstoffwasser machen, ob alles Kupfer gefällt ist. Ammoniak ist weniger empfindlich. Nachdem das Kupfer gefällt und kein Zink mehr vorhanden ist, was man sowohl durch Fühlen mit einem Glasstabe als auch durch die aufhörende Gasentwickelung bei freier Säure leicht beurtheilen kann, so giesst man die Flüssigkeit ab, giesst etwas frische Salzsäure auf das Kupfer, welches davon nicht im Geringsten angegriffen wird, und süsst mehreremal mit heissem Wasser aus. Zuletzt giesst man vollständig ab, saugt das letzte Wasser mit Löschpapier auf und trocknet. Man macht den Versuch am besten in einem spitzen Porzellantiegel, weil diese Form zum Auswaschen des Niederschlags am geeignetsten ist, und weil die dünnen Porzellantiegel, sogenannte Eierschalen, sehr leicht sind. Die Probe bleibt von Anfang bis zu Ende in demselben Gefässe. Man erkennt das Kupfer an seiner eigenthümlichen Farbe, und erhält sein Gewicht unmittelbar.

Fleitmann lässt den Kupferniederschlag, ohne ihn zu trocknen, in Eisenchlorid lösen, und das gebildete Eisenchlorür mit Chamäleon bestimmen. Das Kupfer, welches 1 At. Chlor aufnimmt, erzeugt dadurch 2 At. Eisenchlorür:

$$Cu + Fe_2\,Cl_3 = Cu\,Cl + 2\,Fe\,Cl.$$

Man nimmt den Titre mit 1 Grm. schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak, dividirt die bei der Analyse gebrauchten Cubikcentimeter Chamäleon mit jener Anzahl Cubikcentimeter, welche auf 1 Grm. Eisensalz kommen, und multiplicirt den Quotienten mit 0,08081. Es entsprechen nämlich 2 At. Eisensalz (392) 1 At. Kupfer (31,68); und man muss 392 mit $\frac{31,68}{392}$ (oder 0,08081) multipliciren, um 31,68 zu erhalten.

Die Lösung des metallischen schwammartigen Kupfers geschieht in der mit Salzsäure versetzten Eisenchloridlösung mit überraschender Schnelligkeit. Will man sehr genau verfahren, so bewirkt man die Lösung in einer mit kohlensaurem Gase gefüllten und geschlossenen Flasche oder nachdem man etwas doppelt kohlensaures Natron hineingeworfen hat. Zu technischen Zwecken dürfte dies überflüssig sein.

1 Grm. schwefelsaures Kupferoxyd-Kali, welches seiner Formel nach 14,353 Procent metallisches Kupfer enthält, wurde mit Zink gefällt, das Kupfer in salzsaurem Eisenchlorid gelöst, und bei starker Verdünnung mit Chamäleon (Titre 1 Grm. Eisensalz = 20,6 CC.) gemessen. Es wurden 38 CC. gebraucht. Diese entsprechen nach dem Titre $\frac{38}{20,6}$ oder 1,844 Grm. Eisensalz, und diese, mit 0,08081 multiplicirt, geben 0,15 Grm. oder 15 Procent Kupfer.

Bei solchen Lösungen, bei welchen ein Vorhandensein von Salpeter-

säure die Fällung verhindern würde, versetzt man mit überschüssigem Ammoniak und filtrirt von einem etwa entstandenen Niederschlage (Eisenoxyd, Wismuth- oder Bleioxyd) ab und bewirkt die Fällung des Kupfers in ammoniakalischer Lösung mit feinvertheiltem reinen Zink. Dies geht bei Erhitzung ziemlich rasch vor sich, obgleich nicht so rasch, wie in der salzsauren Lösung. Das vollständige Verschwinden der Farbe giebt das Zeichen der vollendeten Zersetzung. Wenn es an Ammoniak fehlt, so schlägt sich Zinkoxyd nieder. Nach geschehener Entfärbung giesst man die Flüssigkeit ab, übergiesst mit Salzsäure, welche das Zinkoxyd und die Reste von Zink löst. Es darf zuletzt keine Gasentwickelung mehr stattfinden. Man verfährt dann weiter, wie oben. Die Lösung in Eisenchlorid und Titrirung mit Chamäleon nimmt kaum so viel Zeit weg, als eine Austrocknung und Wägung des Kupferschwammes. Die Methode von Fleitmann ist eine zweckmässige Modification der Kupferanalyse.

4. Terreil*) hat eine Methode angegeben, das Kupfer mit Chamäleon zu titriren. Das Kupfer muss in einer salpetersäurefreien Lösung sein, und im Falle es in Salpetersäure gelöst war, wie bei den Schwefelverbindungen, wird durch Verdampfen mit Schwefelsäure bis zur Trockne die Salpetersäure ausgetrieben. Man nimmt nun das Kupfer in Ammoniak auf, wodurch zugleich mehrere Metalle, wie Eisenoxyd, ausgeschieden werden.

Nach dem Filtriren wird die azurblaue Flüssigkeit unter Zusatz von schwefligsaurem Natron gekocht, bis sie entfärbt ist, dann durch Zusatz von freier Salzsäure und Kochen die überschüssige schweflige Säure vertrieben, und zuletzt das Kupferchlorür mit Chamäleon titrirt. Dem Wesen nach beruht die Methode auf demselben Princip, wie jene von Schwarz und mir, wornach Kupferoxydul mit Chamäleon gemessen wird.

Das vollständige Wegkochen der schwefligen Säure ist eine etwas unsichere Arbeit, für deren Beendigung man kein sichtbares Zeichen hat, sondern nur das Verschwinden des Geruches. Geschieht dies Kochen nicht ganz unter Ausschluss der Luft, so oxydirt sich leicht wieder etwas Kupfer, wenigstens bemerkt man bei Uebersättigung der Flüssigkeit mit Ammoniak eine licht blaue Farbe.

Es mag hier bemerkt werden, dass man das Kupferoxydul nicht passend durch Zusatz von Eisenchlorid mit doppelt chromsaurem Kali bestimmen kann, weil die gemischte Reaction von Kupferoxyd, Eisenoxyd und Eisenoxydul nicht deutlich ist.

Eine andere Bestimmung des Kupferoxyduls ist von H. Schiff angegeben worden. Man soll das Kupferoxydul in Salzsäure lösen und dann von einer titrirten Lösung von Eisenchlorid so lange hinzutröpfeln, bis ein kleiner Ueberschuss von Eisenchlorid vorhanden ist, der durch Betupfen von Tröpfchen Schwefelcyankaliumlösung auf einem Porzellan-

*) Comptes rendus, Febr. 1858, Nr. 5. — Dingler, polyt. Journ. Bd. 148, S. 365.

teller ermittelt wird. Bei dem Versuche zeigte sich, dass die rothe Färbung bei den ersten Zusätzen von Eisenchlorid eintritt, wenn noch sehr viel Chamäleon auf dieselbe Flüssigkeit zu verbrauchen war.

Blutlaugensalz.

§. 64. Eisen × 7,541 = kryst. Blutlaugensalz. Log. = 0,8774289.
Eisendoppelsalz × 1,077 = „ „ Log. = 0,0322157.

Die Methode, das Blutlaugensalz durch Chamäleon zu bestimmen, ist von de Haen*) unter Leitung von Fresenius ermittelt worden. Sie stellen den Titre des Chamäleons auf chemisch reines Blutlaugensalz und messen damit das unbekannte Salz. Es wird also dabei der Körper mit sich selbst gemessen. Es findet jedoch auch eine bestimmte Beziehung zu den übrigen Titren des Chamäleons statt. Das Blutlaugensalz (Fe Cy + 2 Ka Cy + 3 aq.) verhält sich nämlich wie ein Eisenoxydulsalz und es geht das Eisencyanür (Fe Cy) in Cyanid ($Fe_2 Cy_3$) über, wobei es also, wie aus der Formel ersichtlich, nur $^1/_2$ At. Cyan oder auf 2 At. Cyanür 1 At. Cyan aufzunehmen hat. Aus 2 At. Blutlaugensalz entsteht 1 At. Ferridcyankalium (Gmelin's rothes Blutlaugensalz), genau wie in der Darstellung dieses Salzes durch Chlor. 1 At. Cyankalium wird zersetzt, indem das Kalium an Chlor tritt, welches bei Chamäleon aus Salzsäure und der Uebermangansäure erzeugt wird, und sein Atom Cyan wirft sich auf die 2 At. Eisencyanür, wodurch das $Fe_2 Cy_3$ entsteht. Es müssen also äquivalente Mengen Blutlaugensalz und metallisches Eisen, zu Oxydul gelöst, gleiche Mengen Chamäleon gebrauchen. Dies ist auch durch den Versuch bewahrheitet worden.

De Haen verlangt eine Lösung von reinem Blutlaugensalz, auf welche der Titre gestellt wird. Da aber diese Lösung bis jetzt keinen anderen Zweck und Gebrauch in der Maassanalyse gefunden hat, so scheint es überflüssig, die vielen bereits vorhandenen Flüssigkeiten noch durch eine neue zu vermehren, da derselbe Zweck auch durch Abwägen von reinem Salze erreicht werden kann.

Die Operation führt man nun in der folgenden Art aus: Das auf Blutlaugensalz zu prüfende Salz wird abgewogen, in Wasser gelöst und so stark verdünnt, dass ungefähr nur 0,1 Grm. des Salzes auf 100 CC. Flüssigkeit kommen. Dann wird stark mit Salzsäure angesäuert. Zu dieser Flüssigkeit wird das Chamäleon unter Schütteln oder Umrühren hinzugesetzt. Man mache diese Operation in einer sehr weissen Porzellanschale, worin man die Farbenveränderung am besten erkennen kann. Bei dem Zusatz von Salzsäure wird die Flüssigkeit milchig trübe, mit einem

---

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 90, S. 160.

Stich ins Blaue. Durch Zusatz von Chamäleon, dessen Farbe augenblicklich verschwindet, entsteht mit dem gebildeten Ferridcyankalium eine gelblich grüne, sehr lüstere Farbe, welche in Verbindung mit der Trübung die grösste Aehnlichkeit mit den Urangläsern hat, die man in Glasläden findet. Später geht die Farbe etwas ins Graue über, aber trotz der Trübung erkennt man die eigenthümliche Farbe des Chamäleons doch deutlich. Am anderen Tage ist alle Trübung verschwunden und die reine Farbe des rothen Blutlaugensalzes, dessen Lösung gelb ist, eingetreten. Wäre diese Trübung nicht, so würde man das Ferrocyankalium sehr gut als Titresubstanz für Chamäleon gebrauchen können. Es bleibt dadurch allerdings eine kleine Unsicherheit in der Beurtheilung der Erscheinung, und die von de Haen mitgetheilten Analysen haben nicht diejenige Uebereinstimmung, die man bei Anwendung chemisch reiner Stoffe erwarten kann. Die Resultate liegen nämlich zwischen 99,6 und 100,4 Proc., haben also eine Differenz von 0,8 Proc. Da beide Analysen mit chemisch reinem Salze angestellt waren, so nehmen sie den Rang einer Titrestellung ein, und es ist klar, dass der Titre selbst um die obige Grösse von 0,8 Proc. unsicher ist. Es liegt dies, wie bemerkt, in der Trübheit der Erscheinung.

0,5 Grm. chemisch reines Blutlaugensalz wurde in viel Wasser gelöst, mit Salzsäure versetzt und mit Chamäleon abgemessen. Es wurden verbraucht

1. 5,1 CC. Chamäleon
2. 5,2 „ „
3. 5,1 „ „
4. 5,1 „ „

in der Mehrzahl also 5,1 CC. Chamäleon.

$^1/_4$ Grm. weichester Stabeisendraht erforderte, frisch gelöst, 19,6 CC. desselben Chamäleons. Es ist demnach 1 CC. Chamäleon $= \frac{0,25}{19,6}$ $=$ 0,012755 Grm. Eisen. Diese mit 5,1 multiplicirt, geben 0,06505 Grm. Eisen, und diese mit 7,541 multiplicirt, geben 0,49054 Grm. statt 0,500 Grm. Blutlaugensalz.

1 Grm. reines Blutlaugensalz verbrauchte 10,4 CC. Chamäleon. Diese mit 0,012755 multiplicirt, geben 0,13265 Grm. Eisen, und diese mit 7,541 multiplicirt, geben 1,00031 statt 1,000 Grm. Blutlaugensalz.

Man ersieht hieraus, dass man auch, ohne den Titre durch Blutlaugensalz selbst zu bestimmen, zu sehr befriedigenden Resultaten gelangt. Für einen Blutlaugensalzfabrikanten, welcher wohl von dieser Titrirmethode den ausgedehntesten Gebrauch machen dürfte, ist es jedoch bequemer, eine titrirte Lösung von chemisch reinem Blutlaugensalz vorräthig zu halten. Es verhält sich alsdann die Reinheit der Salze wie die zur Hervorbringung der rothen Farbe nöthigen CC. Chamäleon.

Gesetzt, man habe auf eine gewisse Menge reines Blutlaugensalz

80 CC. Chamäleon verbraucht und auf die gleiche Menge unreines nur 70, so ist die procentische Reinheit $\frac{70}{80}$.

Setzt man, um Procente zu erhalten,

$$\frac{70}{80} = \frac{x}{100}, \text{ so ist } x = \frac{70 \cdot 100}{80} = 87{,}5 \text{ Proc.}$$

Um den Blutlaugensalzgehalt einer Lauge, die noch andere Stoffe enthält, welche auf Chamäleon wirken, zu bestimmen, fällt man, nach E. Erlenmeyer, die schwach angesäuerte Lösung mit Eisenchlorid, wäscht den Niederschlag aus, und zersetzt ihn mit der kleinsten Menge ätzenden Alkalis, welches nun die reine Menge des Blutlaugensalzes enthält und in gleicher Art durch Chamäleon bestimmt wird, nachdem eine genügende Menge Salzsäure zugegeben ist. Die verschiedenen Sorten von Berlinerblau können ebenfalls nach dieser Methode gemessen werden, und als Titresubstanz würde man ein selbstbereitetes chemisch reines Berlinerblau annehmen, womit man das käufliche vergliche, um seinen Werth in Procenten der reinen Substanz auszudrücken.

Ferridcyankalium.

Rothes Blutlaugensalz. Gmelin's Salz.

$Fe_2Cy_3 + 3\,KaCy = 329{,}33$.

§. 65. Eisen . . . $\times$ 11,76 = Ferridcyankalium. Log. = 1,0704073.
Eisendoppelsalz $\times$ 1,68 = „ Log. = 0,2253093.

Das Ferridcyankalium wird in alkalischer Lösung mit Bleioxyd gekocht und dadurch reducirt, indem sich Bleihyperoxyd und gewöhnliches Blutlaugensalz bildet. Das letztere wird durch Filtration getrennt und mit Chamäleon bestimmt, wie im vorigen Capitel gezeigt wurde.

Als reducirendes Mittel wurde zuerst Bleioxyd angewendet, welches, mit Wasser zerrieben, im fein zertheilten Zustande zu der mit Aetzkali versetzten, ziemlich concentrirten Lösung des Blutlaugensalzes hinzugefügt und damit gekocht wurde, bis die überstehende Flüssigkeit durch ihre Entfärbung die Zerstörung des Ferridcyankaliums anzeigte. Es wurde dann filtrirt und mit Chamäleon gemessen.

Noch einfacher konnte man die zersetzte Flüssigkeit in ein 300 CC. Glas bringen, absetzen lassen, was leicht geschieht, und zweimal eine Probe von 100 CC. herausziehen. Diese wurde mit Salzsäure stark angesäuert und mit Chamäleon gemessen. Es entstand dann immer ein weisser Niederschlag von Ferrocyanblei, um den man sich nicht weiter zu kümmern hatte.

Viel besser geht aber die Reduction durch eine Lösung von Eisen-

vitriol vor sich. Man versetzt das Ferridcyankalium stark mit Aetzkali, erhitzt zum Kochen und giesst eine concentrirte Lösung von Eisenvitriol hinein. Anfänglich schlägt sich reines gelbes Eisenoxyd nieder, durch ferneren Zusatz auch Oxydul, welches mit dem Eisenoxyd durch Kochen in schwarzes Oxydoxydul übergeht. Da dieser Niederschlag sich nicht so leicht absetzt, wenigstens nicht vollständig, so ist es am einfachsten, zu 300 CC. zu verdünnen und davon zwei Proben von 100 CC. abzufiltriren, welche angesäuert gemessen werden. Ein Zeichen der vollständigen Reduction des Ferridcyankaliums ist einerseits die Farblosigkeit der Flüssigkeit an den Wänden, andererseits die schwarze Farbe des Niederschlags, welche beweist, dass zur vollständigen Oxydation keine genügende Menge Ferridcyankalium mehr vorhanden sei. Man titrirt das Ferrocyankalium, was nun in der Lösung ist, nach starker Ansäuerung mit Salzsäure, am besten in einer gestielten Porzellanschale, weil man darin den Farbenwechsel am deutlichsten erkennt.

1 Grm. zerriebenes und gut getrocknetes reines Ferridcyankalium wurde mit Eisenvitriollösung gekocht, zu 300 CC. verdünnt und davon 100 CC. abfiltrirt. Sie forderten

1. 4,5 CC. Chamäleon
2. 4,4 „ „

Mittel 4,45. Dies dreimal genommen, giebt 13,35 CC. Chamäleon = 3,0067 CC. Normalkleesäure (Titre 5 CC. Normalkleesäure = 22,2 CC. Chamäleon).

3,0067 × 0,32933 giebt 0,9901 Grm. statt 1,000 Grm.

1 Grm. desselben Salzes, ebenso behandelt, erforderte zu $^1/_3$ der Flüssigkeit

1. 4,5 CC. Chamäleon
2. 4,5 „ „

also im Ganzen 13,5 = 3,0405 CC. Normalkleesäure. Diese mit 0,32933 multiplicirt, giebt 1,001 Grm. statt 1,000 Grm. Ferridcyankalium.

Manganoxydul.

§. 66.

Blutlaugensalz × 0,0842 = MnO.
„ × 0,06526 = Mn.
Eisendoppelsalz × 0,0911 = MnO.
„ × 0,07033 = Mn.

Nach Ernst Lenssen. Diese Methode schliesst sich an die Bestimmung des Blutlaugensalzes an. Wenn man Ferridcyankalium mit Aetzkali oder Aetznatron versetzt und zum Kochen erhitzt, und in diese Flüssigkeit ein gelöstes Manganoxydulsalz eintröpfelt, so verwandelt sich das Manganoxydul in Hyperoxyd und wird ausgeschieden, und das Ferridcyankalium ist in Blutlaugensalz übergegangen. Nach dem Filtriren und

Ansäuern kann man das gebildete Blutlaugensalz durch Chamäleon bestimmen. Es fand sich jedoch, dass das gebildete Manganhyperoxyd nicht immer gleiche Zusammensetzung hat, und dass dies nur dann statt findet, wenn man dem Manganoxydulsalz vorher eine genügende Menge eines Eisenoxydsalzes zugesetzt hat. Der Niederschlag enthält alsdann ein Gemenge von $Mn O_2$ und $Fe_2 O_3$ mit überschüssigem Eisenoxyd.

$Mn O$ nimmt 1 At. Sauerstoff zu $Mn O_2$ auf, und 1 At. Ferridcyankalium ist in 2 At. Blutlaugensalz übergegangen. Es ist also 422,44 Blutlaugensalz = 35,57 Manganoxydul = 27,57 Manganmetall.

Nimmt man den Titre des Chamäleons mit reinem Blutlaugensalz, so erhält man die verbrauchten CC. desselben in Grammen Blutlaugensalz, welche mit dem obigen Factor multiplicirt das Manganoxydul oder Manganmetall geben.

Die Ausführung der Methode geschieht folgendermaassen. Die saure Manganoxydullösung wird mit einer gewissen Menge Eisenchlorid versetzt, so dass man sicher ist auf 1 At. $Mn O$ je 1 At. $Fe_2 O_3$ in Lösung zu haben. Man trägt jetzt langsam die Mischung in eine siedende Ferridcyankaliumlösung ein, welche mittelst Aetznatron zuvor stark alkalisch gemacht ist. Man erhält einen braunschwarzen Niederschlag, der sich in der tief gelben Flüssigkeit befindet. Schon nach kurzem Kochen wird der Niederschlag körnig und nimmt ein geringeres Volum ein. Man lässt vollständig erkalten, filtrirt, wäscht aus, bringt auf ein gewisses Volum (etwa 300 CC.) und bestimmt nun nach Ansäuern mit Salzsäure das gebildete Blutlaugensalz.

Man berechnet das gebrauchte Chamäleon auf Blutlaugensalz nach dem eben genommenen Titre und multiplicirt das gewonnene Gewicht mit einem der beiden Factoren in der Rubrik, je nachdem man Manganoxydul oder Mangan finden will.

Steht das Chamäleon auf Eisendoppelsalz-Titre, so ist der Factor für Manganoxydul $\frac{35,57}{392} = 0,0911$ und für Mangan $\frac{27,57}{392} = 0,07033$.

In einer von Lenssen gemachten Bestimmung von Manganvitriol wurden von 100 Thlen. 100,3 Thle. erhalten.

Es kann hier bemerkt werden, dass, wenn der Niederschlag genau die Verbindung $Mn O_2$ enthält, man mit grösserer Sicherheit auf ihn selbst operiren kann. Enthält er aber nicht genau $Mn O_2$, so muss auch obige Methode falsche Resultate geben. Die Bestimmung eines auf nassem Wege ausgeschiedenen Manganoxydes geschieht sehr leicht, wenn man dasselbe in warmer verdünnter Schwefelsäure vertheilt, und nun mit Zehenteisenlösung (39,2 Grm. Eisendoppelsalz zu 1 Litre) dazu geht, bis die braune Färbung verschwunden ist; oder wenn man den Niederschlag mit Jodkalium, Stärke und Salzsäure versetzt, und nun mit zehentunterschwefligsaurem Natron die blaue Jodstärkefarbe hinwegnimmt.

Salpetersäure.

$NO_5 = 54.$

§. 67.

Met. Eisen $\times$ 0,3214 = wasserleerer Salpetersäure,
Log. = 0,5070459 — 1

" " $\times$ 0,6018 = Kalisalpeter, Log. = 0,7794522 — 1

Eisendoppelsalz $\times$ 0,0459 = wasserleerer Salpetersäure.

" $\times$ 0,08598 = Kalisalpeter.

Met. Eisen $\times \frac{\text{1 Atom salpetersaures Salz}}{168}$ = Grammen desselben salpetersauren Salzes.

Eisendoppelsalz $\times \frac{\text{1 Atom salpeters. Salz}}{1176}$ = Gr. dess. salpeters. Salzes.

Zur Bestimmung der Salpetersäure in Verbindungen besitzen wir bis jetzt nur eine einzige ziemlich zuverlässige Maassmethode, nämlich die von Pelouze*), welche eine Restmethode ist und sich auf die oxydirenden Eigenschaften der freien Salpetersäure auf Eisenoxydulsalze gründet. Hat man eine bestimmte Menge eines Eisenoxydulsalzes in die Arbeit hineingezogen, so wird nach geschehener Einwirkung der Salpetersäure der Rest des Eisenoxyduls durch Chamäleon bestimmt. Um eine bestimmte Menge eines Eisenoxydulsalzes zu haben, löst man entweder eine gewogene Menge weichen Eisendrahts auf, oder man nimmt bestimmte, in jedem Falle überschüssige Mengen von reinem krystallisirten Eisenvitriol oder am besten, von dem Eisendoppelsalz.

Da das Eisenoxydul, um in Oxyd überzugehen, nur 1/2 At. Sauerstoff aufnimmt, die Salpetersäure aber, um auf Stickoxydgas zurückzugehen, 3 At. Sauerstoff abgiebt, so ist ersichtlich, dass 1 At. Salpetersäure oder salpetersaures Salz das Oxydul von 6 At. metallischem Eisen zu oxydiren vermag. $NO_5 + 6\,FeO = NO_2 + 3\,Fe_2O_3$. Um noch einen Rest Oxydul zu haben, muss man also etwas mehr als 6 Atom Eisen auflösen. So wäre z. B. auf 1 At. Kalisalpeter, welches 101,11 wiegt, 6 mal 28 oder 168 Eisen eben genügend, man würde also in jedem Falle ungefähr 180 anwenden müssen, um sicher einen Rest zu haben; d. h. man würde für 1 Grm. reinen Kalisalpeter 1,8 Grm. metallisches Eisen vorher lösen. Bei allen anderen Verbindungen würde man dieses Verhältniss leicht finden, wenn man 6 At. Eisen oder 168 durch das Atom des neutralen salpetersauren Salzes dividirte.

Bei dieser Arbeit hängt alles von der richtigen und exacten Ausführung ab. Es sind dabei eine Menge Fehlerquellen, welche störend auf das Resultat einwirken. Die wesentlichsten sind folgende:

*) *Compt. rend.* 1847, Nro. 1. Annalen der Chemie und Pharmacie 64, 400.

1. Vor allem Einwirkung von Luft auf das in dem Kolben neben dem Wasserstoff vorhandene Stickoxydgas, wodurch Salpetersäure regenerirt wird.

2. Nicht vollständiges Austreiben des Stickoxyds aus der Flüssigkeit, wodurch mehr Chamäleon reducirt wird, besonders bei verdünnten Flüssigkeiten.

3. Entweichen von Salpetersäure, bevor sie auf das Eisenchlorür eingewirkt hat, also bei sehr raschem Kochen der Flüssigkeit nach Zusatz des salpetersauren Salzes und bei relativ geringem Ueberschusse an Eisenchlorür.

4. Etwa auch Verlust an Eisen durch Ueberspritzen bei unvorsichtigem Kochen.

Um diese Klippen zu vermeiden hat Fresenius*) das folgende modificirte Verfahren mit Erfolg eingeschlagen.

Man nehme eine tubulirte Retorte von etwa 200 CC. Inhalt mit langem Halse, und spanne sie so ein, dass letzterer etwas schräg aufwärts gerichtet ist. Man bringe in ihren Bauch 1,5 Grm. weichen Eisendraht, und setze 30 bis 40 CC. reine rauchende Salzsäure zu. Man leite jetzt durch den Tubulus einen Strom von durch Kali gewaschenem Wasserstoffgas, und verbinde den Hals der Retorte mit einer U förmigen, etwas Wasser enthaltenden Röhre. Den Bauch der Retorte erwärme man im Wasserbade bis zur erfolgten Lösung des Eisens. Man lasse im Wasserstoffstrom erkalten, und werfe durch den Hals der Retorte das in einem kleinen Glasröhrchen enthaltene abgewogene salpetersaure Salz hinein, dessen Menge so zu berechnen ist, dass es nicht über 0,2 Grm. Salpetersäure enthalte. Nachdem die Verbindung mit dem U förmigen Rohre hergestellt ist, erhitze man den Inhalt der Retorte im Wasserbade etwa $^1/_4$ Stunde lang, dann auf einer Flamme in wallendem Kochen, bis die dunkle Lösung die Farbe des Eisenchlorids angenommen hat, und dann noch einige Minuten länger. Es ist wesentlich, dass sich kein festes Salz an den Retortenwänden ansetze, das man wohl dadurch am besten erreicht, dass man den Bauch der Retorte in ein rundes Loch einer Blechscheibe setzt, die die Flamme von den Wänden der Retorte abhält.

Man verstärke den Wasserstoffstrom etwas beim Einstellen des Siedens, damit keine Luft durch die U Röhre eintrete. Man lasse im Wasserstoffstrom erkalten und bestimme dann den Rest des Eisenoxyduls mit Chamäleon.

In mehreren Versuchsanalysen erhielt Fresenius 100,1 bis 100,57 der reinen Substanz aus der Analyse wieder.

Man ersieht leicht, dass die ganze Bestimmung keine leichte und einfache ist, und durch den Apparat zur Wasserstoffentwicklung, Wasserbad und Lampe sich namentlich nicht zu technischen Prüfungen eignet. Zudem ist sie noch eine Restanalyse, wobei an sich der Fehler der Be-

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 106, S. 217.

stimmung um so grösser sein kann, je grösser der zu bestimmende Rest ist, und ebenso ist ein grosser Rest von Eisenoxydul Schuld, dass das Stickoxydgas sich nicht leicht entwickelt.

Es giebt viele technische Operationen, wobei es von Interesse ist, den Gehalt an Salpetersäure auch nur annähernd zu bestimmen. Dazu kann ein einfaches Verfahren angewendet werden.

Man bereitet eine Maassflüssigkeit aus 200 Grm. Eisenvitriol und 100 CC. concentrirter Schwefelsäure mit Wasser zu 1 Litre verdünnt. Den Werth dieser Flüssigkeit reducirt man auf reinen Kalisalpeter durch eine Titrestellung.

Man wäge 1 Grm. chemisch reinen Kalisalpeter ab, und löse ihn in 100 CC. einer Flüssigkeit, die aus 80 Volum Wasser und 20 Volum concentrirter Schwefelsäure besteht. Diese Lösung erwärme man in einer offenen Porzellanschale und setze aus einer Bürette etwas von obiger Eisenlösung hinzu. Zwischen 70° bis 80° C. färbt sich die Flüssigkeit dunkel olivengrün, und wenige Grade höher verschwindet diese Farbe plötzlich und macht der reinen Eisenoxydfarbe Raum. Setzt man nun die Eisenlösung aus der Bürette zu, so verschwindet die entstehende schwarze Färbung durch Umrühren sogleich, wenn man die Temperatur zwischen obigen Graden hält. Gegen Ende verschwindet die olivengrüne Farbe nicht mehr vollständig und die Flüssigkeit nimmt eine schmutzige Farbe an. Dies muss als das Ende der Operation angesehen werden. Bei fernerem Zusatz von Eisenoxydul ensteht zwar an der Einfallstelle immer eine dunkle Farbe von dem noch absorbirten Stickoxydgas, und gerade deswegen darf nicht darauf gewartet werden, dass man die Einfallstelle nicht mehr wahrnehme, sondern dass die gebildete olivengrüne Farbe nicht mehr sogleich verschwindet. Es deutet dies einen kleinen Ueberschuss von Eisenoxydul an, der in dieser sauren Flüssigkeit mit Salpetersäure bei 70° bis 80° C. nicht bestehen kann. Auf 1 Grm. Kalisalpeter werden von obiger Flüssigkeit 36 bis 37 CC. verbraucht. Hat man sich nun in der Erkennung der Erscheinung die nöthige Sicherheit verschafft, so bestimme man die Menge der Eisenflüssigkeit genau, und berechne die gefundene Anzahl CC. für 1 Grm. Kalisalpeter oder die entsprechende Menge Salpetersäure.

Wenn man in geschlossenen Gefässen arbeitet, so ist die Wirkung der gebildeten salpetrigen Säure weit stärker als in der offenen Porzellanschale, wo man das entweichende Stickoxydgas immer wegbläst. Die Flüssigkeit soll aber auch nicht kochen, weil sonst auch das Stickoxydgas von der geringen Menge überschüssigen Eisenoxyduls leicht weggekocht werden kann. Die Resultate sind zu technischen Operationen vollkommen genügend.

Salpetrige Säure.

$NO_3 = 38.$

§. 68. Feldhaus hat das Chamäleon zur Bestimmung der salpetrigen Säure vorgeschlagen. Eine praktische Anwendung würde die Methode zur Bestimmung der niedrigen Oxydationsstufen in der rauchenden Salpetersäure finden. Eine gelbe Salpetersäure entfärbt allerdings die Chamäleonflüssigkeit anfangs rasch, allein die Flüssigkeit wird nicht farblos, sondern bleibt auf der Farbe der Manganoxydsalze stehen, so dass das Hervortreten der Chamäleonfarbe etwas unsicher ist.

Verdünnen darf man die Salpetersäure nicht, weil dadurch Zersetzungen stattfinden. So erforderten 10 CC. einer gelben Salpetersäure im unverdünnten Zustande 7,5 CC. Chamäleon, und auf 50 CC. Wasser verdünnt nur 1,8 CC. Da durch den Zusatz des Chamäleons nothwendig eine Verdünnung stattfindet, so ist hierin schon eine Fehlerquelle gegeben. Salpetrigsaure Salze können auch in der Verdünnung bei Vorwalten von Säure mit Chamäleon gemessen werden.

Phosphorsäure.

§. 69. Die Anwendung des Chamäleons zur Bestimmung der Phosphorsäure beruhte auf der Bestimmung des gleichzeitig mit niedergeschlagenen Eisenoxydes. Es setzt dies voraus, dass der Niederschlag eine constante Zusammensetzung habe, eine Bedingung, die nur in dem Falle eintritt, wo weder Phosphorsäure noch Eisenoxyd im Ueberschuss ist. Will man aber die Phosphorsäure bestimmen, so kann sie selbst nicht im Ueberschusse bleiben, weil sonst ein Theil derselben der Bestimmung entginge, und der zweite Fall, dass kein Eisenoxyd im Ueberschuss sein solle, ist auch eigentlich unzulässig, weil man alsdann nicht sicher ist, alle Phosphorsäure gefällt zu haben. Aus diesen Gründen hat diese anfänglich mit so vielem Beifalle begrüsste, und mit so vielen tüchtigen Untersuchungen bearbeitete Methode immer noch keinen vollständigen Erfolg gehabt.

Zunächst müssen wir die Art der Fällung phosphorsaurer Lösungen durch Eisenoxydsalze näher ins Auge fassen. Es ist überall nur von der dreibasischen oder c Phosphorsäure die Rede.

Wenn phosphorsaures Natron und Eisenchlorid zusammen kommen, so sind theoretisch genommen zwei verschiedene Fällungsarten denkbar:

1. Es zersetzen sich 2 At. Eisenchlorid mit 3 At. phosphorsaurem Natron in der Art, dass anderthalb phosphorsaures Eisenoxyd gefällt wird und Chlornatrium in der Lösung bleibt:

$$2 Fe_2 Cl_3 + 3 (2 NaO + PO_5) = 2 (Fe_2 O_3 + 3 PO_5) + 6 NaCl.$$

2. Oder es zersetzen sich gleiche Atome beider Salze in der Art, dass neutrales phosphorsaures Eisenoxyd niederfällt, Kochsalz und freie Salzsäure in der Auflösung bleibt, nach der Formel:

$$Fe_2Cl_3 + 2NaO + PO_5 + HO = (Fe_2O_3 + PO_5) + 2NaCl + ClH.$$

Die erste dieser Formeln wurde von Gmelin als die normale angesehen, die zweite von Raewsky und Liebig. Die Entscheidung der Frage ist rein factisch.

Nach der ersten Formel muss die Flüssigkeit nach der Fällung neutral bleiben, da der Niederschlag nicht reagirt und das Kochsalz neutral ist; nach der zweiten Formel muss die Flüssigkeit sauer reagiren. Der Versuch zeigt, dass die Flüssigkeit sauer reagirt, dass also die Zersetzung der zweiten Formel eintritt. Gleichwohl hat der Niederschlag fast niemals genau die Zusammensetzung der Formel $Fe_2O_3 + PO_5$, sondern ist sehr schwankend, je nachdem in der Flüssigkeit Phosphorsäure oder essigsaures Eisenoxyd im Ueberschuss vorhanden ist. Das phosphorsaure Eisenoxyd ist löslich in Mineralsäuren, aber unlöslich in Essigsäure, weshalb jedesmal vor der Fällung eine genügende Menge essigsaures Natron zuzusetzen ist, damit keine andere freie Säure als Essigsäure vorhanden ist. Ferner ist das phosphorsaure Eisenoxyd ziemlich bedeutend löslich in essigsaurem Eisenoxyd, weshalb auch von diesem Fällungsmittel kein Ueberschuss oder nur ein sehr kleiner zu nehmen ist.

Raewsky*) wendete einen Ueberschuss von essigsaurem Eisenoxyd zur Fällung an, filtrirte ab, löste das phosphorsaure Eisenoxyd in Salzsäure, reducirte mit schwefligsaurem Natron und bestimmte das Eisen mit Chamäleon, indem er aus dem gefundenen Eisen die Phosphorsäure nach der Formel $Fe_2O_3 + PO_5$ berechnete.

Way und Ogston**) fanden, dass das phosphorsaure Eisenoxyd, welches aus einer sauren Flüssigkeit, die ein Eisenoxydsalz und überschüssiges phosphorsaures Alkali enthält, durch essigsaures Ammoniak gefällt wird, je nach der relativen Menge der Reagentien wechselnd zusammengesetzt ist, und erklärten die Methode von Raewsky für unbrauchbar.

Fresenius und Will***) untersuchten die Zusammensetzung des phosphorsauren Eisenoxyds, welches aus einer überschüssigen, phosphorsaures Natron enthaltenden Flüssigkeit bei freier Essigsäure niedergeschlagen wird, und fanden dieselbe $2Fe_2O_3 + 3PO_5$, das giebt einen Procentgehalt von:

Eisenoxyd 42,78
Phosphorsäure . . . 57,22.

Für die gleichen Bedingungen der Fällung fand ich†) die Formel $4Fe_2O_3 + 5PO_5$ mit dem Procentgehalt:

*) Jahresbericht von Kopp und Liebig 1847—48, S. 945. — **) Ebendaselbst für 1849, S. 571. — ***) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 50, S. 379. — †) Erste Auflage I, S. 225.

Eisenoxyd 47,29
Phosphorsäure . . 52,71.

Die neutrale Verbindung $Fe_2 O_3 + PO_5$ würde enthalten:

Eisenoxyd 52,84
Phosphorsäure . . 47,16,

und diese wurde mehrmal erhalten bei eben genügender Fällung mit essigsaurem Eisenoxyd; und endlich wurden bei überschüssigem Eisenoxyd noch Niederschläge erhalten, welche 60 und 63 Procent Eisenoxyd enthielten.

Aus allen diesen Thatsachen ersieht man, dass die Zusammensetzung dieses Niederschlags so wechselnd ist, dass man sich einer Bestimmung des darin enthaltenen Eisenoxyds nicht bedienen kann, um die Phosphorsäure daraus zu berechnen.

Man müsste also alle Phosphorsäure durch überschüssiges essigsaures Eisenoxyd und durch Kochen fällen, den geglühten Niederschlag wägen, und alsdann darin das Eisenoxyd durch Titriren bestimmen. Da wäre es aber einfacher, das zugesetzte Eisenoxyd aus dem Gewichte des aufgelösten Eisendrahts oder aus dem Zusatz bestimmter Mengen einer Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalt zu wissen, wodurch dann die Arbeit aus den volumetrischen Operationen ganz ausschiede.

Alle Versuche, diese Methode zu einer sicheren zu machen, haben bis jetzt keinen genügenden Erfolg gehabt.

Sopp hat eine maassanalytische Bestimmung der Phosphorsäure vorgeschlagen, welche sich auf die Fällung dieser Säure durch molybdänsaures Ammoniak gründet. Er glaubt nachgewiesen zu haben, dass in dem bekannten gelben Niederschlage das Verhältniss zwischen Molybdänsäure und Phosphorsäure ein constantes sei. Da der Niederschlag in Säuren unlöslich ist, so kann man auf ihn mit Zink nicht einwirken, es muss also die in der Lösung übrig gebliebene Molybdänsäure ermittelt werden und die Bestimmung ist eine Restmethode. Dieses ist aber bei kleinen Mengen Phosphorsäure geradezu ein missliches Verhältniss, während bei grösseren Mengen die grosse Menge anzuwendenden molybdänsauren Ammoniaks ein Hinderniss ist. Wie die Molybdänsäure durch Reduction mit Zink und dann durch Chamäleon bestimmt werde, wird besonders mitgetheilt werden. Das Verfahren wäre demnach folgendes: zu der phosphorsäurehaltigen Flüssigkeit wird soviel einer titrirten sauren Lösung von molybdänsaurem Ammoniak hinzugefügt, dass noch ein kleiner Ueberschuss in der Lösung nach vollständiger Fällung der Phosphorsäure vorhanden ist. Im Filtrat wird der Ueberschuss der Molybdänsäure nach der Reduction durch Zink mit Chamäleon bestimmt. Da man die ganze Menge der Molybdänsäure aus der Bürette kennt, und auch die im Ueberschusse im Filtrate vorhandene aus der Bestimmung durch Chamäleon, so weiss man diejenige, welche im Niederschlage vorhanden ist. Nach Sopp wird die im Niederschlage

vorhandene Molybdänsäure mit 0,03756 multiplicirt, um die Phosphorsäure zu erhalten. Man braucht dazu eine titrirte Lösung von Molybdänsäure und eine Chamäleonflüssigkeit. Hat man reine Molybdänsäure, so kann man diese Flüssigkeit durch Wägen darstellen, indem man 10 Grm. Molybdänsäure in Ammoniak löst und dann mit Schwefelsäure bis zur Wiederauflösung versetzt, zuletzt bis zu 1 Litre verdünnt. Jeder Cubikcentimeter enthält dann 10 Milligramm Molybdänsäure. Hat man keine reine Molybdänsäure, so löst man 20 bis 30 Grm. der unreinen Säure in gleicher Art mit Ammoniak und Schwefelsäure zu 1 Litre ungefähr, und bestimmt den Gehalt dieser Lösung an Molybdänsäure durch Reduction mit Zink und Austitrirung mit einem auf metallisches Eisen gestellten Chamäleon.

Schwefelwasserstoff.

Metallisch. Eisen × 0,3035 = Schwefelwasserstoff. Log. = 0,4821587 — 1. §. 70.
Eisendoppelsalz × 0,04336 = „ Log. = 0,6370893 — 2.

Wenn man ein Schwefelwasserstoff enthaltendes Wasser mit Eisenchlorid versetzt, so scheidet sich Schwefel aus, und es entsteht eine dem Schwefelwasserstoff äquivalente Menge Eisenoxydulsalz. Der ausgeschiedene Schwefel ist bei grosser Verdünnung ohne Wirkung auf das Chamäleon, da der Versuch zeigte, dass von derselben Flüssigkeit sowohl filtrirte als unfiltrirte Flüssigkeit gleich viel Chamäleon verbrauchten. Auch verschwindet die Trübung nicht durch einen Ueberschuss von Chamäleon, sondern man erkennt die rothe Färbung durch die Trübung sehr leicht.

Setzt man aber Chamäleonlösung zu einem sauren Schwefelwasserstoffwasser, ohne vorher Eisenchlorid zuzusetzen, so wird das Chamäleon auch zerstört, aber langsamer, als vom Eisenoxydulsalz, es scheidet sich kein oder sehr wenig Schwefel aus, die Flüssigkeit bleibt meist klar und man verbraucht im Ganzen mehr Chamäleon, als zu der mit Eisenchlorid versetzten Probe. Es ist deshalb der vorläufige Zusatz von Eisenchlorid unentbehrlich.

Behufs der Analyse bringt man in eine weithalsige Flasche reines Eisenchlorid, welches natürlich frei von Oxydul sein muss, was man mit Chamäleon prüft, und giebt concentrirte Schwefelsäure hinzu. Die tief gelbe Farbe des Eisenchlorids wird dadurch licht gelb. Man saugt nun das Schwefelwasserstoffwasser in eine Pipette, lässt bis Null ablaufen, taucht die Pipette in die Eisenchloridflüssigkeit und lässt auslaufen. Es geht dadurch keine Spur von Schwefelwasserstoff verloren. Die Flüssigkeit wird trübe von ausgeschiedenem Schwefel, hat aber noch einen Stich ins Gelbliche von dem überschüssigen Eisenchlorid. Dieses muss in jedem Falle vorhanden sein, weshalb man auch eine Probe mit Blutlaugensalz

in der Art machen kann, dass man einen Glasstab mit einem daran hängenden Tropfen auf einen Porzellanteller aufsetzt, auf welchem sich schon ein Tropfen Blutlaugensalzlösung befindet. Es muss im ersten Augenblick eine tiefblaue Farbe entstehen. Man verdünnt noch stärker mit Wasser, dass die Flüssigkeit fast farblos erscheint und misst mit Chamäleon aus. Man sieht die röthliche Färbung ebenso leicht in der klaren wie in der trüben Flüssigkeit.

Die Zersetzung ist sehr einfach. Eisenchlorid und Schwefelwasserstoff geben Eisenchlorür, Schwefel und freie Salzsäure:

$$Fe_2 Cl_3 + SH = 2 Fe Cl + S + Cl H.$$

Man sieht hieraus, dass 2 At. Eisen 1 At. Schwefelwasserstoff entsprechen, oder 56 Eisen = 17 Schwefelwasserstoff, folglich Schwefelwasserstoff = Eisen mal $\frac{17}{56}$, d. h. mal 0,3035.

Man hat also die verbrauchten CC. Chamäleon nach dem Tagestitre auf metallisches Eisen zu berechnen und dies mit 0,3035 zu multipliciren.

Von einem vorhandenen Schwefelwasserstoffwasser wurden 10 CC. in der vorbeschriebenen Art behandelt. Es wurden verbraucht:

1.	14,1 CC.
2.	14 „
3.	13,5 „
Mittel	13,86 CC. Chamäleon (Titre: 1/4 Grm. Eisen = 44,5 CC.)

Diese 13,86 CC. Chamäleon sind = 0,077865 Eisen und diese mit 0,3035 multiplicirt geben 0,0236 Grm. = 0,236 Procent Schwefelwasserstoff.

Auch Schwefelammonium könnte man in derselben Art auf seinen Gehalt an Schwefelwasserstoff prüfen. Man würde das Eisenchlorid vorher stark mit Salzsäure versetzen und dann das Schwefelammonium einfliessen lassen. Man verdünnt zu 300 CC., filtrirt schnell eine Portion durch ein Sternfilter ab, nimmt davon 100 CC. und misst sie mit Chamäleon aus. Es ist noch Substanz vorhanden, um die Probe ein zweites Mal zu machen.

Der Schwefel, welcher aus Schwefelwasserstoff abgeschieden wird, setzt sich sehr langsam ab und geht selbst bei der Filtration zum Theil durch das Papier. Uebrigens wird Schwefelwasserstoff viel genauer und leichter durch arsenigsaures Natron und auch durch Jodlösung bestimmt, wie an seiner Stelle gezeigt werden wird.

Zink.

§. 71.

Eisen	$\times$ 0,5809	= Zink.	Log. = 0,7641014 — 1
„	$\times$ 0,724	= Zinkoxyd.	Log. = 0,8597386 — 1
Eisendoppelsalz	$\times$ 0,08298	= Zink.	Log. = 0,9189734 — 2
„	$\times$ 0,1039	= Zinkoxyd.	Log. = 0,0166155 — 1

Unmittelbar an die Schwefelwasserstoffbestimmung durch Chamäleon schliesst sich die Zinkbestimmung von Schwarz. Sie beruht darauf, dass Schwefelzink mit Eisenchlorid und bei freier Salzsäure sich in Eisenchlorür, Chlorzink und ausgeschiedenen Schwefel zersetzt:

$$ZnS + Fe_2Cl_3 = 2FeCl + ZnCl + S.$$

Man hat also das Zink erst als Schwefelzink zu fällen. Zu diesem Zwecke bringt man das Zinkerz mit Salzsäure in Lösung, oder bei Blende mit Salz- und Salpetersäure, fällt mit überschüssigem Ammoniak und filtrirt. Das Zink fällt man aus dieser Lösung mit Schwefelnatrium, welches sich besser hält als Schwefelammonium, filtrirt und wäscht mit warmem Wasser aus. Das erste Filtrat muss Bleilösungen schwärzen.

In eine mit Glasstopfen gut verschliessbare Flasche von ziemlich weitem Halse von 600 bis 800 CC. Inhalt bringt man eine genügende Menge Eisenchlorid und freie Salzsäure, wirft nun das ganze Filtrum mit dem Schwefelzinkniederschlag hinein, verstopft augenblicklich und schüttelt anfangs leise um. Nach einiger Zeit schüttelt man stärker und lässt dann $^1/_2$ Stunde ruhig stehen. An der gelben Farbe des Gemenges erkennt man, dass eine genügende Menge Eisenchlorid zugegeben ist. Durch zu rasche Entwickelung von Schwefelwasserstoff könnte der Stopfen gelüftet werden. Es ist deshalb zweckmässig die Flasche in eine Ecke einer Schieblade auf den Stopfen zu stellen. Beim Oeffnen der Flasche muss aller Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden sein. Man verdünnt stark mit Wasser unter Zusatz von Schwefelsäure und bestimmt das Eisenoxydul mit Chamäleon. Sowohl der ausgeschiedene Schwefel als auch die Fasern des Filtrums wirken auf Chamäleon in kalter und verdünnter Lösung fast gar nicht, so dass, wenn die rosenrothe Farbe einmal gestanden hat, die Operation als beendigt anzusehen ist.

Da 1 Atom Eisenchlorid Fe_2Cl_3 nur 1 Atom Chlor an das Zink abgiebt, so entsprechen 2 Atome Eisen 1 Atom Zink. Es sind also 56 Eisen = 32,53 Zink, folglich Zink = Eisen $\times \frac{32,53}{56}$ = 0,5809. In gleicher Art sind die in der Rubrik enthaltenen anderen Factoren erhalten.

Schwefelzink zersetzt sich mit neutralem Eisenchlorid nicht vollständig, weshalb man durch einen vorherigen Säurezusatz zum Eisenchlorid

die Zersetzung bedingt, die nun zwischen Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid eintritt.

0,5 Grm. Zinkoxyd in Salzsäure gelöst, dann mit Ammoniak übersättigt und mit Schwefelnatrium gefällt, gewaschen und mit saurem Eisenchlorid behandelt erforderten 123,9 CC. Chamäleon vom Titre: $^1/_4$ Grm. Eisen = 44,5 CC. Es berechnen sich also die 123,9 CC. zu 0,696 Grm. Eisen, welche mit dem Factor für Zinkoxyd 0,724 multiplicirt 0,503 Zinkoxyd geben.

Zinnchlorür.

§. 72. Zinnchlorür zersetzt Chamäleon allerdings kräftig, allein die Zersetzung geht nicht bis zu Ende; da hier zu gleicher Zeit eine Säure (Zinnsäure) und ein Oxyd (Manganoxydul) entstehen sollen, so tritt das Gleichgewicht der Affinitäten unter den jedesmaligen Bedingungen früher ein, als die Zersetzung vollendet ist. Verdünnt man Zinnchlorür stark, so braucht man weniger Chamäleon, als bei geringer Verdünnung. Giesst man in eine grosse Menge Wasser einige Tropfen Zinnchlorür, und titrirt sie dann mit Chamäleon lichtroth, so ist noch Zinnchlorür vorhanden; denn setzt man Stärkelösung zu, so gebraucht man eine merkbare Menge Jodlösung, um die blaue Farbe zu erzeugen. Es können also Uebermangansäure und Zinnchlorür zugleich in einer verdünnten Lösung bestehen.

Dagegen wird die Zersetzung ganz richtig, wenn man das Zinnchlorür durch Kochen mit Eisenchlorid in Zinnchlorid und Eisenchlorür umsetzt. Man braucht immer mehr Chamäleon zu dem Eisenchlorür als zu der ursprünglichen Menge Zinnchlorür, von der das Eisenchlorür gebildet wurde. So wurden für 1 CC. einer Zinnchlorürlösung 7,5 bis 7,7 CC. Chamäleon verbraucht, dagegen für das daraus entstandene Eisenchlorür 9 CC. und 9,1 CC. Die Messung geschieht demnach in der folgenden Art.

Man bringt in einem Glase eine genügende Menge Eisenchlorid oder Eisenoxyd-Ammoniakalaun mit freier Salzsäure zum Kochen, und bringt nun die gemessene Zinnlösung oder das gewogene Salz hinzu, lässt noch eine kleine Zeit kochen, verdünnt dann reichlich mit Wasser und misst mit Chamäleon. Den Titre nimmt man mit gefälltem Zinn, das frisch in Salzsäure in einem Platintiegel gelöst, und in gleicher Art mit Eisenchlorid behandelt wurde.

Quecksilber.

Eisendoppelsalz $\times$ 0,5104 = Quecksilber.
" $\times$ 0,6914 = Quecksilberchlorid.

Die vorliegende Methode habe ich auf die von Hempel (s. u. unter Jod gegen unterschwefligsaures Natron) angegebene Bestimmung des Quecksilbers gegründet. Sie beruht darauf, dass Quecksilberchlorid in alkalischer Lösung von Eisenoxydulsalzen zu Chlorür reducirt wird, und dass ein Theil des Eisenoxyduls in Oxyd übergeführt wird. Der Rest des Eisenoxyduls wird mit Chamäleon zurück gemessen, der Titre des Chamäleons wird mit reinem Eisendoppelsalz genommen.

Es kann nur ein Quecksilberoxydsalz oder Quecksilberchlorid so bestimmt werden, und wegen des Eisenoxyduls darf auch keine Salpetersäure vorhanden sein. Wenn also das Quecksilberoxydsalz nicht schon eine andere Säure enthält, so muss es durch Abdampfen mit Salzsäure in Chlorid verwandelt werden. Jedes Quecksilberoxydulsalz kann mit Salpetersäure und Salzsäure durch Eindampfen zur Trockne ebenfalls in Chlorid übergeführt werden. Da wir also Mittel haben, jede Quecksilberverbindung in Chlorid überzuführen, so können wir damit Quecksilber allgemein bestimmen, und nehmen zur Prüfung der Methode reines Quecksilberchlorid (Sublimat) als Ausgangspunkt.

Dieser Körper giebt, um in Chlorür überzugehen, $^1/_2$ Atom Chlor ab, und da 1 Atom Eisendoppelsalz auch $^1/_2$ Atom Sauerstoff oder Chlor aufnimmt, so sind gleiche Atome beider Stoffe äquivalent:

$$2\,HgCl + 2\,FeCl = Hg_2Cl + Fe_2Cl_3,$$

also 196 Eisendoppelsalz = 100,05 Quecksilber, folglich Eisendoppelsalz $\times \frac{100,05}{196}$ = Quecksilber. Dies giebt den Factor 0,5104.

Ebenso ist für das Chlorid $\frac{135,51}{196} = 0,6914$ als Factor gefunden worden.

Ein specieller Fall enthält alle dabei vorkommenden Operationen und Berechnungen.

1 Grm. Quecksilberchlorid wurde in warmem Wasser gelöst und 3 Grm. Eisendoppelsalz zugefügt. Das Eisensalz muss mindestens hinreichen die Hälfte des Chlors aufzunehmen, und dies ergiebt sich, wenn nach geschehener Zersetzung noch etwas Eisenoxydul in der Lösung ist. Es wurde nun Aetznatron zugesetzt, bis die Flüssigkeit alkalisch reagirte, was man wegen des im Eisendoppelsalz enthaltenen Ammoniaks riechen oder durch ein darüber gehaltenes rothes Lackmuspapier leicht erkennen kann. Nach öfterem Umschütteln wurde Salzsäure zugesetzt, wodurch die

anfangs schwarze Farbe des Gemenges allmälig in Weiss übergeht, indem sich das Quecksilberoxydul in Chlorür verwandelt und das ebenfalls schwarze Eisenoxydoxydul sich auflöst.

Das Ganze wurde zu 300 CC. verdünnt, filtrirt, und von dem Filtrat 100 CC. mit Chamäleon gemessen. Sie gebrauchten in zwei Versuchen jedesmal 12,8 CC. Chamäleon, also die ganze Menge 38,4 CC.

Die Titrestellung ergab, dass 1 Grm. Eisendoppelsalz = 24,8 CC. Chamäleon war, also 3 Grm. = 74,4 CC. Ziehen wir davon die CC. Chamäleon für das noch übrige Eisen mit 38,4 CC. ab, so bleiben 36 CC. Chamäleon übrig.

Diese entsprechen aber $\frac{36}{24,8} = 1,451$ Grm. Eisendoppelsalz, und dies mit 0,6914 multiplicirt giebt 1,003 Grm. Quecksilberchlorid statt 1 Grm., also mit befriedigender Uebereinstimmung.

Es ist dies eine indirecte Methode, während jene von Hempel direct auf das Quecksilberchlorür wirkt. Dagegen ist die eben beschriebene Methode ungleich leichter auszuführen, als jene von Hempel, da man nach dem Filtriren nur noch das Eisenoxydul mit Chamäleon zu bestimmen hat, während nach Hempel das Quecksilberchlorür mit Jodlösung in Quecksilberjodid überzuführen ist, und erst dann die Bestimmung vor sich gehen kann.

Gold.

§. 74. Das Gold ist ebenfalls von Hempel in den Kreis seiner Kleesäurebestimmungen gezogen worden.

Bekannt und zur analytischen Ausscheidung des Goldes benutzt (Rose's ausführliches Handb. der analytischen Chem. Bd. II, S. 268) ist das Verhalten des Goldchlorids gegen freie Kleesäure. Durch eine, längere Zeit dauernde, Digestion wird das Gold vollständig im regulinischen Zustande ausgeschieden und die Kleesäure verwandelt sich in Kohlensäure. Hat man eine gemessene Menge titrirter Kleesäure angewendet, so kann man den Rest der Kleesäure in der übrig bleibenden Flüssigkeit durch Chamäleon bestimmen und so den zersetzten Theil, welcher das Maass des Goldes ist, finden.

Da das Goldchlorid $Au\,Cl_3$ ist, die Kleesäure aber nur 1 At. Sauerstoff aufnehmen kann, so zersetzt 1 At. Goldchlorid 3 At. Kleesäure; oder, was dasselbe ist, 1 CC. Normalkleesäure ist gleich dem dritten Theil von $\frac{1}{1000}$ Atom Gold = 0,06556 Grm. Gold.

Es ist nun unter allen Umständen nöthig, dass das Gold in Chlorid verwandelt werde. Dies geschieht bekanntlich durch Auflösen in Königs-

wasser und Abdampfen bis zur Trockene im Wasserbade. Da kein anderes Metall unter ähnlichen Umständen die Kleesäure zersetzt, so ist auch deren Gegenwart nicht störend. Quecksilber wird man immer vorher durch Erhitzen entfernen können. Die häufigsten Legirungen des Goldes sind die mit Kupfer und Silber. Das Silber wird schon durch die Lösung in Königswasser als Chlorsilber abgeschieden und das Kupfer kann man unbeachtet lassen.

Man bringt die Lösung des eingedampften Goldchlorids in eine 300 CC.-Flasche und giebt die nöthige Menge Normalkleesäure hinzu. Dieselbe kann man leicht im Voraus berechnen, wenn man das ganze Gewicht als reines Gold betrachtet. Es würde nämlich für jede 0,06556 Grm. Gold 1 CC. Normalkleesäure zu nehmen sein, also ungefähr für 1/2 Grm. Gold 7,7 bis 8 CC. Normalkleesäure.

Man lässt das Gemenge 24 Stunden an einem warmen Orte stehen, wo dann die eingetretene Farblosigkeit, wenn keine anderen Metalle vorhanden wären, das Ende der Zersetzung bekunden würde. Das Gold hat sich in Gestalt von gelben Lamellen abgesetzt. Man füllt bis an die Marke an, schüttelt um, zieht mit einer Pipette 100 CC. heraus und misst sie mit Chamäleon aus. Man kann den Versuch noch zweimal wiederholen, da man 300 CC. Flüssigkeit hat.

Man berechnet nach dem bekannten Kleesäure-Titre die im Ganzen gebrauchte Menge Chamäleon auf CC. Normalkleesäure, zieht diese von der angewendeten Zahl CC. Normalkleesäure ab und multiplicirt den Rest mit 0,06556, wodurch man das Gold in Grammen erhält.

Da das Gold selten in wissenschaftlichen Analysen, sondern meistens nur, wegen seines hohen Werthes, in technischen und monetarischen Untersuchungen eine Rolle spielt, so möchte es nicht ganz gerathen erscheinen, diesen Körper durch eine Restmethode zu bestimmen, besonders da man ihn auch hier gerade in derjenigen reinen Form ausscheidet, in welcher er gewogen werden kann.

Absorbirter Sauerstoff im Wasser.

§. 75.

1 CC. Normalkleesäure = 0,008 Grm. Sauerstoff.
Eisendoppelsalz $\times$ 0,020408 = Sauerstoff. *Log.* = 0,3098004 — 2.
1000 CC. Sauerstoff (0° C.; 0,76^{m} Bar.) = 1,43 Grm.
1 Grm. Sauerstoff „ „ „ = 700 CC.

Eisenoxydulsalze in saurer Lösung sind sehr wenig sauerstoffanziehend, besonders wenn eine starke Säure, etwa Schwefelsäure, vorwaltet. Der Grund dieser Erscheinung mag wohl der sein, dass das Eisenoxyd eine so sehr schwache Basis ist, die ein geringes Bestreben hat, sich mit Schwefelsäure

zu verbinden, während Eisenoxydul ein sehr starkes hat. In neutraler Lösung nehmen die Eisenoxydulsalze leichter Sauerstoff auf und das freie, von seiner Schwefelsäure getrennte Oxydul nimmt den Sauerstoff am leichtesten auf.

Wenn man Eisenoxydul mit Chamäleon bestimmt, so hat man Sorge zu tragen, dass freie Schwefelsäure vorhanden sei, weil in diesem Falle sowohl der absorbirte Sauerstoff des verdünnenden Wassers, als auch die Berührung der Atmosphäre während der Dauer eines Versuches ganz ohne Wirkung sind.

Als ich eine bestimmte Menge Eisenvitriolflüssigkeit mit kaltem Wasser mischte, dann durch Zusatz von Aetzkali das Eisenoxydul fällte und nach kurzer Zeit wieder durch Zusatz von Schwefelsäure löste, brauchte ich merkbar weniger Chamäleon, als ohne die Fällung. Es ist also auf diesem Wege ein Theil des Eisenoxyduls oxydirt worden, und dazu konnte der Sauerstoff nur von dem verdünnenden Wasser und von der in dem Gefässe vorhandenen Luft herrühren. Schliesst man die letztere Ursache aus, so ist es möglich, den im Wasser absorbirten Sauerstoff maassanalytisch zu bestimmen. Es kommt nun darauf an, die Methode handgerecht zu machen und die Festigkeit ihrer Resultate zu beweisen. Es wurde eine dünne Eisenvitriollösung gemacht und dieselbe mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuert, um ihre Unveränderlichkeit während der Dauer der Versuche zu versichern.

5 CC. dieser Lösung erforderten mit ausgekochtem Wasser und Säure versetzt 8,5 CC. von einem vorhandenen Chamäleon.

5 CC. Eisenvitriollösung mit 100 CC. Brunnenwasser und Schwefelsäure verdünnt, erforderten ebenfalls 8,5 CC. Chamäleon.

Desgleichen mit 500 CC. frischgeschöpftem Rheinwasser und Schwefelsäure 8,5 CC. Chamäleon.

Es geht daraus hervor, dass die Verdünnung der Eisenprobe mit lufthaltigem Wasser die Resultate nicht ändert.

5 CC. Eisenvitriollösung wurden in eine Kochflasche gebracht und diese mit kohlensaurem Gase durch rasches Einströmenlassen gefüllt, dann dünne Aetzkaliflüssigkeit zugefügt und nun das verschlossene Glas eine Zeitlang geschüttelt. Nach dem Oeffnen wurde verdünnte Schwefelsäure zum Wiederlösen des Eisenoxyduls zugesetzt und mit Chamäleon titrirt. Es wurden genau 8,5 CC. Chamäleon verbraucht. Dieser Versuch beweist, dass das blosse Fällen des Eisenoxyduls, wenn man freien Sauerstoff abhält, und Wiederauflösen im Resultat nichts ändert.

Nun wurde zu Bestimmungen übergegangen. 5 CC. Eisenvitriollösung wurden in 500 CC. frisches Brunnenwasser einfliessen gelassen, dann die Flasche mit Kohlensäure gefüllt und nun noch vor dem Verschliessen etwas Aetzkaliflüssigkeit zugegeben. Es entstand ein grüner, sich bald absetzender Niederschlag. Nach 10 Minuten wurde die Flasche geöffnet, sogleich Schwefelsäure hineingegossen, und nach vollkommener Aufklärung mit Chamäleon titrirt. Es wurden nur 1,8 CC. Chamäleon

verbraucht, statt 8,5; folglich sind 6,7 CC. Chamäleon das Maass des in 500 CC. Brunnenwasser vorhandenen freien Sauerstoffs.

Der Versuch wurde in ganz gleicher Art wiederholt, nur das Gemenge $^1/_2$ Stunde lang stehen gelassen. Es wurden nach dem Wiederauflösen des Niederschlags 1,9 CC. Chamäleon zur Hervorbringung einer eben sichtbaren rothen Färbung verbraucht. Maass des Sauerstoffs 6,6 CC. Chamäleon. Man ersieht hieraus, dass längeres Stehenlassen das Resultat nicht merkbar ändert.

Es wurde nun der Versuch mit der doppelten Menge Eisenvitriol wiederholt. 500 CC. Brunnenwasser, 10 CC. Eisenvitriollösung. Nach Fällung mit Aetzkali, $^1/_4$ Stunde Stehenlassen und Auflösen in Schwefelsäure wurden 10 CC. Chamäleon verbraucht. Da 10 CC. Eisenvitriollösung für sich 17 CC. Chamäleon würden gebraucht haben, so ist hier 7 CC. Chamäleon das Maass des Sauerstoffs.

1000 CC. Brunnenwasser, 10 CC. Eisenvitriollösung erforderten 2,6 CC. Chamäleon. Demnach sind 14,4 CC. Chamäleon das Maass des Sauerstoffs in 1000 CC. Wasser.

Als Mittel dieser Versuche sind 13,75 CC. Chamäleon das Maass des freien Sauerstoffs in 1 Litre Brunnenwasser.

500 CC. Rheinwasser mit 5 CC. Eisenvitriollösung. Der Niederschlag erschien ganz gelb, eisenoxydfarbig. Nach dem Wiederauflösen wurden nur 0,4 CC. Chamäleon verbraucht. Maass des Sauerstoffs 8,1 CC. Chamäleon.

500 CC. Rheinwasser mit 10 CC. Eisenvitriollösung. Der Niederschlag ebenfalls gelb. Es wurden 8,8 CC. Chamäleon verbraucht, also Maass des Sauerstoffs 17 — 8,8 = 8,2 CC.

1000 CC. Rheinwasser mit 20 CC. Eisenvitriollösung. Der Niederschlag war grün. Es wurden 17,7 CC. Chamäleon verbraucht. Maass des Sauerstoffs 4 . 8,5 — 17,7 = 16,3 CC.

Diese drei Versuche stimmen sehr gut überein, da sie für das Litre die Zahlen 16,2, 16,4 und 16,3 ergeben. Die letzte Zahl ist zugleich das Mittel aller Zahlen.

Schliesslich wurde der Titre des Chamäleons genommen. 5 CC. Normalkleesäure = 53,8 CC. Chamäleon, also 1 CC. Chamäleon = 0.09293 CC. Normalkleesäure.

Wir haben für Brunnenwasser 13,75 CC. Chamäleon
und für Rheinwasser 16,30 CC. „
gefunden. Reduciren wir diese nach dem eben mitgetheilten Titre auf Normalkleesäure, so erhalten wir

für Brunnenwasser 1,277 CC. Normalkleesäure,
für Rheinwasser 1,5148 „ „

als Maass des freien Sauerstoffs in 1 Litre.

Da jeder CC. einer normalen Flüssigkeit $^1/_{1000}$ Atom repräsentirt, so ist 1 CC. Normalkleesäure = 0,008 Grm. Sauerstoff. Es wiegt demnach der in 1 Litre enthaltene Sauerstoff

für Brunnenwasser 0,010216 Grm.
für Rheinwasser 0,012120 „

Unter Zugrundelegung der Thatsache, dass 1000 CC. Sauerstoff von 0°C. und 0,76m Barometerstand 1,43 Grm. wiegen, enthält 1 Litre Brunnenwasser 7,144 CC. Sauerstoffgas, reducirt auf 0° C. und 0,76 Druck, Rheinwasser 8,475 CC.

Da beide Wasser freie Kohlensäure enthalten, so erreichen die gefundenen Absorptionscoëfficienten nicht die von Bunsen für reines Wasser ermittelten Werthe.

Schwefelsäure.

§. 76. Eine Schwefelsäurebestimmung ist von Schwarz*) vorgeschlagen worden, welche sich ebenfalls mit Chamäleon beendigt. Wenn ein schwefelsaures Salz mit einer bestimmten Menge einer titrirten Bleilösung gefällt wird, so verschwindet aus der Lösung ein der Schwefelsäure entsprechender Antheil des Bleies, weil schwefelsaures Blei gefällt wird. Bestimmt man nun den noch übrigen Theil des Bleisalzes in der Lösung, so erhält man durch Abzug diejenige Menge Blei, welche das Maass der Schwefelsäure ist. Schwarz bewirkt dies in der Art, dass er die vom schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit mit saurem chromsauren Kali ausfällt, das ausgewaschene chromsaure Bleioxyd mit einer gemessenen Menge titrirter Eisenvitriollösung zersetzt und den nicht oxydirten Theil des Eisenvitriols mit Chamäleon bestimmt. Oder auch indirect, indem das von der Schwefelsäure nicht gefällte Bleioxyd mit einer gemessenen Menge titrirter saurer chromsaurer Kalilösung versetzt, vom chromsauren Bleioxyd abfiltrirt, der Ueberschuss des sauren chromsauren Kalis mit einer titrirten Menge Eisenvitriollösung zerstört und endlich der Rest des Eisenvitriols mit Chamäleon bestimmt wurde. Es ist nicht zu leugnen, dass die einzelnen Operationen alle möglich und der Theorie nach richtig sind, allein da bei jeder Operation ein Fehler begangen werden kann, so dürften sich dieselben bei einer Restmethode der dritten Potenz sehr häufen. Schwarz giebt auch selbst zu, dass die Methode praktisch nicht anwendbar sei, indem ein Zeitgewinn gegen eine Auswaschung und Wägung von schwefelsaurem Baryt gar nicht mehr vorhanden ist. Dass man drei titrirte Flüssigkeiten dazu gebrauchen muss, dient auch nicht zur Empfehlung.

Dem Princip nach ähnlich ist die von Carl Mohr angegebene Schwefelsäurebestimmung, die schon S. 105 u. folg. beschrieben wurde. Man bedarf dazu nur einer titrirten Barytlösung und der darauf gestell-

*) Annalen der Chemie und Pharm. Bd. 84, S. 98.

ten Salpetersäure. Der erste Rest giebt schon das Resultat, während bei Schwarz erst der dritte Rest rückwärts zum Resultat führt.

Chlorsäure.

Schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak × 0,03208 = Chlorsäure. §. 77.
Log. = 0,5062344 — 2.
" " × 0,05211 = chlorsaurem Kali.
Log. = 0,7169211 — 2.

Man kann sich des schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniaks bedienen, um die Chlorsäure unter Mitwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure zu zersetzen. Da ein Eisenoxydulsalz $^1/_2$ At. Sauerstoff oder Chlor aufnehmen kann, so ist 1 At. chlorsaures Salz hinreichend, 12 At. des Eisenoxydulsalzes zu oxydiren, weil ersteres 6 At. Sauerstoff abgeben kann. Es sind also 12.196 oder 2352 Theile schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak erforderlich, um 122,57 Theile chlorsaures Kali zu oxydiren, also ungefähr die zwanzigfache Menge vom chlorsauren Kali.

0,2 Grm. chlorsaures Kali wurde zu einer Lösung von 4 Grm. schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak mit etwas Schwefelsäure gesetzt und erhitzt, bis die gelbe Farbe der Eisenoxydsalze eingetreten war. Die verdünnte Flüssigkeit forderte noch 2 CC. Chamäleon, von welchem 21,5 CC. = 1 Grm. des Eisensalzes waren. Die 4 Grm. Eisendoppelsalz waren = 86 CC. Chamäleon, davon gingen 2 CC. ab, es bleiben also 84 CC. Diese sind nach dem angeführten Titre = 3,907 Grm. Eisendoppelsalz, und dies, mit 0,05211 multiplicirt, geben 0,203 Grm. chlorsaures Kali statt 0,200. Die Zahl 0,05211 ist erhalten aus der Division von 1 At. chlorsaurem Kali durch 12 At. Eisensalz . $\frac{122,57}{2352} = 0,05211$.

0,5 Grm. chlorsaures Kali mit 10 Grm. Eisendoppelsalz und Schwefelsäure erhielt noch 3 CC. Chamäleon. 10 Grm. Eisendoppelsalz sind 215 CC. Chamäleon, davon 3 CC. ab, bleiben 212 CC. Chamäleon = 9,860 Grm. Eisensalz. Diese, mit 0,05211 multiplicirt, geben 0,5138 Grm. chlorsaures Kali.

Diese Analysen geben wohl deswegen leicht etwas zu viel, weil sich etwas Eisenoxydul auf Kosten des Sauerstoffs in den Gefässen oxydirt, da man durchaus erhitzen muss, bis vollständige Zersetzung eingetreten ist. Das oxydirte Eisen wird aber nothwendig auf Chlorsäure berechnet.

Chromsäure.

§. 78. Eisendoppelsalz $\times$ 0,12642 = dopp. chroms. Kali. *Log.* = 0,1018158 — 1.
„ $\times$ 0,08636 = Chromsäure. *Log.* = 0,9363126 — 2.
„ $\times$ 0,0659 = Chromoxyd. *Log.* = 0,8188854 — 2.
„ $\times$ 0,04554 = Chrom. *Log.* = 0,6583930 — 2.
„ $\times$ 0,2761 = chroms. Bleioxyd. *Log.* = 0,4250449 — 1.
„ $\times \frac{\text{Verbindung mit 2 At. Chrom}}{1176}$ = ders. Verbind.
„ $\times \frac{\text{Verbindung mit 1 At. Chrom}}{588}$ = „ „

Die Chromsäure zersetzt sich mit Eisenoxydulsalzen in saurer Lösung augenblicklich in Chromoxyd und Eisenoxyd. Es bietet uns dies Verhalten ein bequemes Mittel zur Bestimmung der Chromsäure dar. Zersetzt man das chromsaure Salz mit einer bestimmten und überschüssigen Menge eines Eisenoxydulsalzes, so hat man nur rückwärts mit Chamäleonlösung die Menge des noch vorhandenen Eisenoxyduls zu bestimmen, um diejenige Menge des Eisenoxyduls zu finden, welche von der Chromsäure oxydirt worden ist. Als Eisenoxydulsalz bietet sich nun als bequemstes Urmaass das schwefelsaure Eisenoxydul-Ammoniak dar.

0,1 Grm. doppelt chromsaures Kali wurde in Wasser gelöst und dazu 0,9 Grm. schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak gefügt und mit Zusatz von Schwefelsäure gelöst. Das überschüssige Eisenoxydul forderte 1,5 CC. Chamäleon (Titre: 1 Grm. Eisendoppelsalz = 15 CC. Chamäleon), die 1,5 CC. Chamäleon sind demnach = 0,1 Grm. Eisensalz. Diese von 0,9 abgezogen, lassen 0,8 Grm., welche, mit 0,12642 multiplicirt, **0,1011** Grm. doppelt chromsaures Kali geben.

Der Versuch wurde mit denselben Mengen wiederholt und gab dasselbe Resultat.

9,6 CC. Zehntel-Chromlösung, welche 0,004955 Grm. doppelt chromsaures Kali im CC. enthält, also im Ganzen **0,04756** Grm. doppelt chromsaures Kali, erhielten 0,4 Grm. Eisendoppelsalz und 0,5 CC. Chamäleon. Dieses letztere ist = 0,033 Grm. Eisendoppelsalz, welche von 0,4 Grm. abgezogen, 0,367 Grm. lassen; diese, mit 0,12642 multiplicirt, geben **0,04639** Grm. doppelt chromsaures Kali.

Es schliesst sich auch hier die Analyse des chromsauren Bleioxyds an. Man wägt dasselbe ab, bringt es in einen Mörser, fügt eine gewogene Menge schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak hinzu und zerreibt das Gemenge aufs Innigste mit reiner Salzsäure. Um nicht zu viel Eisensalz hinzuzusetzen, kann man eine grössere Menge davon tariren und nach

geschehener Zersetzung, die man daran erkennt, dass ein Tropfen der Flüssigkeit Ferridcyankaliumpapier blau färbt, das Verbrauchte durch Ergänzen der Tara mit Gewichten bestimmen. Man verdünnt stark mit reinem Wasser und misst mit Chamäleon das überschüssige Eisenoxydulsalz aus.

1 Grm. reines chromsaures Bleioxyd wurde mit 4 Grm. Eisendoppelsalz und Salzsäure zerrieben und der Rest des Pulvers durch Feinreiben mit Wasser und Salzsäure in eine Flasche geschlämmt. Nach der Verdünnung wurden noch 3,4 CC. Chamäleon gebraucht. Diese, abgezogen von 44, lassen 40,6 CC. Chamäleon, welche gleich sind 3,691 Grm. des Eisendoppelsalzes.

Da 1 At. chromsaures Bleioxyd 3 At. Eisenoxydul oxydirt, so ist in Zahlen 162,35 chromsaures Bleioxyd = 3 . 196 oder 588 des Eisendoppelsalzes. Es muss dieses also mit $\frac{162,35}{588}$ oder 0,276 multiplicirt werden, um chromsaures Bleioxyd zu erhalten. 0,276 mal 3,691 geben 1,018 Grm. chromsaures Bleioxyd statt 1 Grm.

Endlich ist hier noch zu erwähnen, dass Hempel die Analyse der chromsauren Salze durch Kleesäure vorgeschlagen hat. Es zersetzen sich jedoch dieselben nicht leicht und vollständig mit der normalen Kleesäurelösung, sondern nur in concentrirten Flüssigkeiten bei stark vorwaltender Schwefelsäure. Ich habe deshalb hier von der Verfolgung dieser Methode Abstand genommen, da die Anwendung des schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniaks uns ein so bequemes Maass der Titrestellung des Chamäleons an die Hand gegeben hat. Eine Titrestellung des Chamäleons durch Kleesäure könnte auch, nach Hempel, nicht entbehrt werden.

Im folgenden Abschnitte, wo Chromsäure dem Eisenoxydul gegenübersteht, finden wir eine noch sicherere Methode die Chromsäure mit sich selbst zu messen.

Chlor und unterchlorigsaure Salze.

Eisendoppelsalz $\times$ 0,09046 = Chlor.

§. 79. Freies Chlor lässt sich mit Eisenoxydul bestimmen, aber nicht mit Kleesäure. In saurer Lösung bindet jedoch das Eisenoxydul das Chlor schwierig, gerade wie saure Oxydullösungen auch an der Luft wenig Sauerstoff aufnehmen. Es ist deshalb nöthig, die Flüssigkeit vorübergehend alkalisch zu machen, indem man etwas reine verdünnte Natronlauge zufügt. Hat man Chlorwasser zu prüfen, so lässt man dasselbe aus einer Pipette von 25 bis 50 CC. Inhalt in eine Lösung von gewogenem Eisendoppelsalz laufen, die in einem Stöpselglase befindlich ist, fügt Aetznatron

hinzu und nach einmaligem tüchtigen Durchschütteln sogleich Schwefelsäure und Wasser, um wieder alles in Lösung zu bringen, und bestimmt nun das freie Eisenoxydul mit Chamäleonlösung. Den Titre nimmt man mit 1 Grm. Eisendoppelsalz. Man erfährt so den Gehalt an Chlor in Gewicht von diesem Salze, wenn man das zur Probe verbrauchte Chamäleon von demjenigen abzieht, welches auf die angewandte Menge Eisendoppelsalz kommen würde, und den Rest auf Chlor berechnet.

Zu einer Lösung von 1 Grm. Eisendoppelsalz (Titre = 24,8 CC. Chamäleon) wurden 25 CC. starkes Chlorwasser gelassen, Aetznatron zugesetzt, dann Schwefelsäure und nun der Rest von Eisenoxydul bestimmt. Es wurden 1,1 CC. Chamäleon gebraucht; es waren also weniger gebraucht 23,7 CC., welche 0,955 Grm. Eisendoppelsalz entsprechen. Diese mit 0,09046 multiplicirt geben 0,0864 Grm. Chlor oder 27,25 CC. bei 0° und 760^{mm} Barometerstand, und da diese in 25 CC. Chlorwasser enthalten waren, so enthielt es 1,081 mal sein Volum an Chlor.

Chlorkalk wird im Mörser zu einem Schlamm zerrührt und in eine Stöpselflasche gebracht, dann das Eisendoppelsalz zugesetzt, umgeschüttelt und gelöst; darauf Salzsäure zugefügt und der Rest des Eisenoxyduls bestimmt.

Gebundenes Jod.

§. 80. Wenn man ein Jodsalz mit überschüssigem Eisenchlorid destillirt, so geht alles Jod über und Eisenchlorür bleibt zurück. Letzteres kann man mit Chamäleon bestimmen. Da man aber bei dieser Operation das Jod leicht in vorgeschlagenem Jodkalium auffangen und lösen kann, so ist es sicherer das Jod selbst zu bestimmen, was mit unterschwefligsaurem Natron geschieht (s. dieses).

Hieran schliesst sich eine andere auf Oxydation des Jods zu Jodsäure gegründete von Hempel angegebene Methode an.

Wenn man zu einer mit Schwefelsäure in geringem Ueberschusse versetzten Lösung von übermangansaurem Kali ein lösliches Jodmetall bringt, so schlägt sich in ein bis zwei Minuten ein Oxyd des Mangans nieder und alles Jod ist, wenn Uebermangansäure im Ueberschuss vorhanden war, in Jodsäure verwandelt. Hat man aber einen grossen Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure angewendet, so scheidet sich kein niederes Oxyd aus und die Flüssigkeit bleibt vollkommen durchsichtig, aber roth gefärbt. Ebendasselbe findet statt, wenn man zur Lösung des Jodmetalls viel verdünnte Säure und dann allmälig die Lösung von Uebermangansäure hinzusetzt, so dass diese letztere vorwaltet, was man leicht an der bleibend rothen Farbe und daran erkennt, dass die Flüssigkeit nicht mehr nach Jod riecht. Die Zersetzung ist folgende:

$$J + M_2O_7 + 2SO_3 = JO_5 + 2(MnO, SO_3),$$

bei Jodwasserstoff:

$$5\,JH + 6\,(Mn_2\,O_7) + 12\,SO_3 = 5\,JO_5 + 5\,HO + 12\,(MnO, SO_3).$$

Man hätte also nur den Ueberschuss von Uebermangansäure zu bestimmen, um zu erfahren, wie viel davon zersetzt war. Dies geschieht durch eine Lösung von titrirter Kleesäure, wozu die vorhandene Normallösung angewendet wird. Man setzt also von dieser Kleesäurelösung einige Cubikcentimeter hinzu, bis die Flüssigkeit nach einigen Minuten entfärbt ist, und titrirt nun den Ueberschuss der Kleesäure mit Chamäleonlösung. Man hat nun von der Chamäleonlösung zwei Portionen verbraucht, die erste zum Oxydiren des Jods, die zweite zum Oxydiren der überschüssigen Kleesäure. Beide Mengen addirt man, und zieht davon diejenige Menge ab, welche der zugesetzten Kleesäure entspricht, was man genau weiss, weil der Titre darauf gestellt ist. Der Rest ist das Chamäleon, welches zur Oxydation des Jods gedient hat.

Da die Kleesäure nur 1 Atom Sauerstoff aufnimmt, das Jod aber 5 Atom, so ist 1 CC. Normal-Kleesäure gleich dem fünften Theil von $\frac{1}{1000}$ At. Jod.

Das Atom Jod wiegt 126,88, also $\frac{1}{1000}$ At. = 0,12688, und 1 CC. Normal-Kleesäure ist = 0,02537 Grm. Jod.

Man reducirt die zum Oxydiren des Jods verbrauchten Cubikcentimeter Chamäleon nach dem Tagestitre auf Cubikcentimeter Normal-Kleesäure und multiplicirt diese mit 0,02537, um Jod zu erhalten. Von den von Hempel angestellten Controlversuchen erwähne ich die folgenden. Es war jedesmal Jodkalium genommen worden, und darin das Jod berechnet.

	Gefunden:		Berechnet:	
1.	0,00455	Grm.	0,00459	Grm.
2.	0,01536	„	0,015292	„
3.	0,003813	„	0,003823	„
4.	0,0030616	„	0,003058	„

Es war in der Wirkung gleichgültig, ob man die Chamäleonlösung zu der stark angesäuerten Lösung des Jodmetalls hinzufügte, oder ob man umgekehrt verfuhr.

Bei den von mir mit dieser Methode angestellten Versuchen erhielt ich keine günstige Ergebnisse. Die Versuche von Hempel sind mit so kleinen Mengen Substanz angestellt, dass, wenn die Versuche mit grösseren nicht gelängen, die Brauchbarkeit der Methode schon sehr beschränkt wäre. Bei Quantitäten von 0,2 Grm. Jodkalium entstand selbst bei viel freier Schwefelsäure immer ein brauner Niederschlag, welcher jedes Erkennen verhinderte, und da das Chamäleon in starker Verdünnung von selbst in kurzer Zeit verschwindet, so blieb man über die vollständige Zersetzung ungewiss. Auch wollte die trübe Flüssigkeit sich durch Kleesäure nicht vollständig aufhellen und klären.

Ginge die Lösung aus dem farblosen Zustande in den rothen des Chamäleons über, so wäre die Sache günstiger gestellt. Allein das ausgeschiedene Jod färbt selbst sehr stark braun. Man sieht längere Zeit die braune Farbe des Jods und die rothe des Chamäleons, und riecht deutlich das Jod.

---

§. 81. Molybdänsäure.

Metallisches Eisen = Molybdänsäure;
Eisendoppelsalz × 0,143 = Molybdänsäure.

Die Molybdänsäure ist von Dr. Sopp*) in den Kreis der Maassanalyse hineingezogen worden.

Das Molybdän hat drei Oxydationsstufen:

Molybdänoxydul MoO.
Molybdänoxyd MoO_2.
Molybdänsäure MoO_3.

Von diesen wird die Molybdänsäure, wenn sie mit reducirenden Körpern zusammenkommt, wie man glaubte, in Molybdänoxydul verwandelt. Die Lösungen der Molybdänsäure sind farblos, die des Molybdänoxyduls aber sehr tief gefärbt. Zur Reduction der Molybdänsäure bedient man sich des Zinkes. Wird molybdänsaures Ammoniak mit soviel Salzsäure versetzt, dass der anfängliche Niederschlag von Molybdänsäure sich wieder löst und nun Zink hinzugefügt, dass eine Wasserstoffentwickelung eintritt, so färbt sich die Flüssigkeit sogleich blau und geht dann durch schmutzig Roth in Schwarzgrün über. Ein sicheres Zeichen, dass die Zersetzung vollendet sei, hat man nicht, man muss also die Digestion genügend und überflüssig lange fortsetzen. Dieses Molybdänoxydul oder Molybdänchlorür wird durch Chamäleon in stark saurer Lösung wieder in Molybdänsäure übergeführt. Zu diesem Zwecke wird es mit Wasser sehr verdünnt, Schwefelsäure zugesetzt und nun die Chamäleonflüssigkeit zugetröpfelt. Die Verdünnung muss so stark sein, dass die Flüssigkeit mit bräunlicher Farbe durchscheinend ist. Durch den Chamäleonzusatz wird die Farbe immer heller, und zuletzt wird die Flüssigkeit ganz farblos, während die rothe Farbe der Maassflüssigkeit noch immer zerstört wird. Die Entfärbung geht jedoch nicht so rasch, wie bei Eisenoxydulsalzen vor sich, aber doch noch schneller, als bei Kleesäure. Die Erscheinung ist beendigt, wenn die Flüssigkeit einen leichten Stich in Rosenroth zeigt, der auch einige Minuten stehen bleibt. Wurden nun abgewogene gleiche Mengen Molybdänsäure in dieser Art behandelt, so zeigte sich ein so glei-

*) Dessen Inauguraldissertation De acidi phosphorici et molybdaenici nova metandi ratione. Bonn 1857.

cher Verbrauch an Chamäleonflüssigkeit, dass hierin Grund zu der Annahme lag, diese Erscheinung zur Messung der Molybdänsäure gebrauchen zu können. Es könnte nun die Beziehung des Chamäleons zur Molybdänsäure in zweierlei Art festgestellt werden, entweder indem man den Titre mit reiner Molybdänsäure erforschte, oder indem man ermittelte, ob unter der Annahme des gewöhnlichen Atomgewichtes des Molybdäns 46 der Eisentitre mit dem Molybdänsäuretitre übereinstimmte und ob auch die Annahme der Reduction von Molybdänsäure zu Molybdänoxydul gegründet sei.

Wenn Eisenoxydul in Oxyd übergeht, nimmt es $^1/_2$ Atom Sauerstoff auf, Molybdänsäure (MoO_3) giebt aber, um in Molybdänoxydul (MoO) überzugehen, 2 At. Sauerstoff ab, folglich sind 4 At. Eisenoxydulsalz hinreichend, ebensoviel Sauerstoff aufzunehmen, als 1 At. Molybdänsäure abgiebt.

Es wären demnach 4×28 oder 112 Eisen = 70 Molybdänsäure, und der constante Factor wäre:

$$\text{Eisen} \times 0{,}625 = \text{Molybdänsäure.}$$

Beim Versuch stellte es sich aber anders heraus. Zunächst war gefunden worden, dass 42,87 CC. eines vorhandenen Chamäleons = 0,3307 Grm. reiner Molybdänsäure waren, und durch die Titrirung des Chamäleons auf metallisches Eisen fand sich, dass 42,87 Chamäleon = 0,3315 Grm. metallischem Eisen waren, so dass für dieselbe Menge Chamäleon eine so zu sagen, fast ganz gleiche Menge Eisen und Molybdänsäure erforderlich waren. Demnach wäre der constante Factor 1, statt des theoretisch gefundenen 0,625, und es geht die Zersetzung sicherlich nicht nach der obigen Voraussetzung vor sich.

10 Atom oder 280 Eisen in Gestalt von Oxydul würden 5 At. Sauerstoff aufnehmen, um in Oxyd überzugehen. 280 Molybdänsäure sind aber 4 At., nämlich 4mal 70. Es müssten diesen ebenfalls 5 At. Sauerstoff durch die Reduction mit Zink entzogen werden. Nimmt man von 4 At. Molybdänsäure, Mo_4O_{12}, 5 At. Sauerstoff weg, so bleibt Mo_4O_7 als diejenige Verbindung, welche aus der Molybdänsäure durch die Reduction mit Zink entsteht, und das praktische Resultat wäre, dass die gefundene Molybdänsäure im Gewicht gleich wäre dem metallischen Eisen, welches durch die verbrauchte Menge Chamäleon angezeigt wird. Hieraus erklärt sich die etwas sonderbar lautende Ueberschrift dieses Capitels: Metallisches Eisen = Molybdänsäure. Hatte man den Titre mit Eisendoppelsalz genommen, so wäre, da 28 Eisen 196 Eisendoppelsalz geben, 196 Eisendoppelsalz = 28 Molybdänsäure, also Eisendoppelsalz $\times \frac{28}{196}$ = Molybdänsäure; $\frac{28}{196}$ ist aber gleich dem übergeschriebenen Factor 0,143.

Chromsäure.

Doppelt chromsaures Kali gegen Eisenoxydul.

Allgemeines Verhalten.

§. 82. Diese zuerst von Penny und unabhängig von ihm auch von Schabus angegebene Methode beruht auf der Zersetzung der Chromsäure in saurer Lösung durch Eisenoxydulsalze:

$$2\,CrO_3 + 6\,FeO = Cr_2O_3 + 3\,Fe_2O_3.$$

2 At. Chromsäure und 6 At. Eisenoxydul geben 1 At. Chromoxyd und 3 At. Eisenoxyd. Diese Zersetzung findet augenblicklich beim Umschütteln statt. In neutraler Lösung scheint eine Zersetzung nicht oder nur theilweise vor sich zu gehen, indem man dann die gelbe Farbe der chromsauren Salze erkennen kann. Die freien Säuren können Salz- oder Schwefelsäure sein, wegen des Eisenoxyduls keine Salpetersäure.

Das doppelt chromsaure Kali hat als oxydirende Substanz die wesentlichen Vorzüge, dass seine Lösung ganz titrebeständig ist, dass man es sehr leicht im chemisch reinen Zustande herstellen kann, dass es kein Krystallwasser enthält und dass es, einmal durch Schmelzen von seinem hygroskopischen Wasser befreit, sich sehr lange aufbewahren lässt, ohne dass es sich verändert. Es kommt im Handel in grossen, hochmorgenrothen wasserleeren Krystallen vor, die sehr häufig ganz rein sind. Die wichtigste Verunreinigung ist die durch schwefelsaures Kali. Man kann jedoch nicht mit Barytsalzen auf Schwefelsäure prüfen, ohne die Chromsäure vorher zerstört zu haben, weil sie mit Baryt ein schwerlösliches, hellgelbes Salz bildet.

Die Chromsäure kann man zerstören, wenn man eine Lösung des Salzes mit einer sauren Lösung von Zinnchlorür versetzt, welche selbst auch von Schwefelsäure frei sein muss, worauf sie ohne weiteres mit Chlorbarium geprüft werden kann. Auch kann man das chromsaure Kali mit Salzsäure und Weingeist erwärmen, wobei sich flüchtige Producte entwickeln, die gelbe Lösung des Salzes aber in eine smaragdgrüne übergeht. Hierzu setzt man das Chlorbaryum in Lösung. Es darf nicht die geringste Trübung entstehen.

Sollte das Salz Schwefelsäure enthalten, so muss es einigemal umkrystallisirt werden. Das umkrystallisirte und nochmal auf seine Reinheit zu prüfende Salz muss gegen Beimischung von organischen Substanzen geschützt werden.

Behufs der Abwägung muss es vollkommen getrocknet werden. Man kann dies in zweierlei Art. Man zerreibt das Salz in einem Mörser zu einem gröblichen Pulver und setzt es in einer Porzellanschale einem Wasserbade oder Sandbade aus, jedoch ohne es im letzteren zu schmelzen, und lässt die warme Schale über Chlorcalcium unter einer Glasglocke erkalten. Nach dem Erkalten füllt man es in ein Glas mit gut passendem Glasstöpsel, dessen Hals weit genug ist, um das Salz mit einem Löffel herauszunehmen.

Gewöhnlich wird das Salz einmal geschmolzen. Es schmilzt bei sehr niedriger Temperatur, und es kann diese Operation in einer Porzellanschale oder in einer Platinschale vorgenommen werden. Die Flamme hält man sehr niedrig, dass keine Ueberhitzung einzelner Theile stattfinde. Die Schale lässt man bedeckt über Chlorcalcium erkalten. Erst krystallisirt das Salz in grossen schwimmenden Platten, beim ferneren Erkalten bekommt es unzählige Risse, kleine Stückchen Salz fliegen in die Höhe, und das Ganze zerfällt zu einem Krystallmehl, wie man es beim bestimmten Abwägen gerade gebrauchen kann. Man bewahrt es in beschriebener Weise.

Das Eisenoxydul hat als reducirendes Mittel vor dem sonst empfohlenen Zinnchlorür gewisse Vorzüge und Nachtheile. Es ist ein Vorzug, dass es in saurer Lösung gegen den Sauerstoff der Luft und das Wasser ziemlich unempfindlich ist, und für die Dauer eines Versuches als ganz gleichgültig angesehen werden kann. Dagegen hebt es die Farbe der Jodstärke nicht auf, weshalb man auf diesen schönen Indicator verzichten muss. Das Eisen lässt sich im ziemlich reinen Zustande als Eisendraht abwägen, und es hat feste, sehr haltbare Oxydulsalze, welche sich bequem zu Titresubstanzen anbieten. Das darauf Bezügliche ist unter Chamäleon ausführlich verhandelt worden.

Es kommt nun darauf an, das Ende der Operation, d. h. jenen Moment zu erkennen, wo die letzte Spur Eisenoxydul oxydirt worden ist. Da die Chromsäure nur auf Eisenoxydul wirkt, so ist einleuchtend, dass der zu bestimmende Eisengehalt als Oxydul vorhanden sein muss, und dass, wenn diese Bedingung nicht geleistet ist, zuerst eine Reduction des Oxyds oder Chlorids zu Oxydul oder Chlorür durch Zink oder schweflige Säure stattfinden muss, wie dies ebenfalls unter Chamäleon (S. 162) genauer beschrieben ist.

Wir haben zwei sehr empfindliche Reagentien, welche ausschliesslich eines der beiden Oxyde des Eisens anzeigen, und diese sind Ferridcyankalium für Eisenoxydul, und Rhodankalium (Schwefelcyankalium) für Eisenoxyd. Durch Anwendung des Rhodankaliums kann man feststellen, ob die zu untersuchende Lösung Eisenoxyd enthalte. Es entsteht alsdann eine tief braunrothe Färbung. Hierbei muss Salzsäure vorwalten, da essigsaures Eisenoxyd mit Rhodankalium diese Reaction nicht zeigt. Nach Ausspruch dieser Probe muss die Probe der Reduction unterworfen werden oder nicht. Sobald sie vollkommen zu Eisenoxydul reducirt ist,

beginnt die Bestimmung. Es wird immer vorausgesetzt, dass man die titrirte Lösung des doppelt chromsauren Kalis in der Bürette habe, und mit dieser den Versuch beendige. Die zu prüfende Flüssigkeit enthält immer das Eisen als Oxydul. Man lässt nun die chromsaure Kalilösung zu der stark sauren Eisenoxydullösung aus einer Quetschhahnbürette, die hierzu allein anwendbar ist, weil man sie nicht aus der Hand zu legen hat, einfliessen, und prüft von Zeit zu Zeit, ob die Eisenlösung mit Ferridcyankalium noch eine blaue Färbung hervorbringe. Zu diesem Zwecke muss man sich die Gewissheit verschaffen, dass das Ferridcyankalium kein Blutlaugensalz enthalte. Diese Probe macht man einmal für den ganzen Vorrath.

Man löst ein Körnchen dieses Salzes frisch auf und setzt dazu eine Eisenoxydlösung, die entschieden kein Oxydul enthält. Diese Bedingung lässt sich leicht leisten, wenn man reinen Eisenoxyd-Ammoniakalaun anwendet, oder ein Eisenchlorid, dessen verdünnte Lösung von einem Tropfen Chamäleon schon gefärbt wird, oder ein Eisenchlorid, was nach seiner Bereitung durch Salpetersäure kein Oxydul enthalten kann. Wird das Ferridcyankalium von dem reinen Eisenoxydsalze bräunlich gefärbt, ohne Spur einer Beimischung von Blau oder Grün, so ist es frei von Blutlaugensalz und brauchbar.

Die Lösung des Ferridcyankaliums ist aber nicht haltbar und sie zerfällt, indem sich auch Blutlaugensalz bildet, so dass nach einigen Wochen eine solche frisch bereitet ganz brauchbare Lösung nun mit Eisenoxyd- und Eisenoxydulsalzen eine blaue Färbung giebt. Mit einer solchen Lösung kann man nicht zu Ende kommen, weil die Reaction des vorhandenen Blutlaugensalzes niemals aufhört. Es ist also unerlässlich, dass man sich diese Lösung jedesmal frisch mache, oder dass man sie wenigstens mit Eisenoxydsalzen prüfe. Sie kann sehr verdünnt sein. Ein Körnchen des Salzes von der Grösse einer Erbse reicht hin für 50 bis 60 CC. der Probeflüssigkeit, und hierbei ist auffallend, dass eine sehr verdünnte Flüssigkeit ebenso deutlich gelb gefärbt ist, als eine solche, die 5 bis 6 mal mehr Salz enthält. Von dieser Flüssigkeit macht man mit einer dünnen Pipette eine Anzahl kleiner Tropfen auf einen Porzellanteller dicht neben einander und betupft einen solchen Tropfen mit dem aus der Probe herausgezogenen dünnen Glasstabe. So lange noch viel Eisenoxydul vorhanden ist, erscheint die blaue Farbe glänzend berlinerblau; später wird das Blau trübe, undurchsichtig, durch Eisenchlorid grün erscheinend, noch später graublau mit braun gemischt. Diese fortschreitende Veränderung der Reaction giebt einen ziemlich sichern Anhalt über den Verlauf der Zersetzung, so dass man grössere Mengen Chromlösung ohne Gefahr zusetzen kann. Je trüber und unreiner das Blau wird, in desto kleineren Mengen setzt man zwischen jeder Probe von der Lösung hinzu, mit drei Tropfen, dann mit zwei, zuletzt mit einem Tropfen. Bei concentrirten Flüssigkeiten hat man darauf zu achten, dass man die blaue Farbe des Chromchlorids selbst nicht für die erwartete

Reaction betrachte. Einige Proben genügen hierüber Gewissheit zu geben. Die Empfindlichkeit dieser Reaction ist sehr gross.

0,070 Grm. schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak in 800 bis 900 CC. Wasser gelöst gaben noch deutliche Reaction, in 1000 CC. noch eben eine grünliche Färbung. Da 0,070 Grm. Eisensalz 0,010 Grm. Eisen enthalten, so wird Eisen in 100000 Theilen Wasser gelöst noch eben angezeigt.

Obschon diese Arbeit eine Tüpfelanalyse ist, so ist sie doch nicht so zeitraubend, als man glauben sollte, und Erfahrung giebt eine solche Sicherheit, dass man eine Bestimmung bis auf einen einzigen Tropfen genau in verhältnissmässig kurzer Zeit ausführen kann. Die Anzahl der auf dem Porcellanteller gemachten Proben beschränkt sich zuletzt auf 6 bis 10. Die zu diesen Proben ausgeführte Flüssigkeit ist ganz ohne Bedeutung auf das Resultat, da man den Glasstab nur benetzt und abgeschleudert anwendet.

Was die Stärke der anzuwendenden chromsauren Kalilösung betrifft, so ist es am zweckmässigsten, sie so zu nehmen, dass 1 CC. $\frac{1}{10000}$ Atom Sauerstoff abgiebt, wo alsdann durch 1 CC. $\frac{1}{10000}$ Atom eines jeden Körpers angezeigt wird, welcher zu seiner Oxydation 1 At. Sauerstoff aufnimmt. 2 At. Chromsäure (Cr_2O_6) geben 3 At. Sauerstoff ab, es müsste also zu einer normalen Lösung $^1/_3$ At. doppelt chromsaures Kali, und zu einer Zehentlösung $^1/_{30}$ At. auf ein Litre genommen werden. Da aber Eisen nur $^1/_2$ At. Sauerstoff aufnimmt, so ist 1 CC. dieser Chromlösung $= \frac{2}{10000}$ At. Eisen. Bei der Prüfung dieses Verhältnisses zeigte sich, dass bei der früheren Annahme des Atomgewichtes des Chroms zu 26,78, wo das doppelt chromsaure Kali 148,67 wird, jedesmal chromsaures Kali zu viel vorhanden, dass also das Atom des Chroms in Bezug auf Eisen = 28 zu hoch genommen ist. Es kommt hier weniger auf eine absolut richtige Bestimmung des Chroms an, als auf sein Verhältniss zu Eisen und Eisenoxydulsalzen, und dies kann durch dieselbe Operation ermittelt werden, wodurch wir das Eisen zu bestimmen suchen. Es ist sogar vorauszusetzen, dass wenn wir in dieser Weise das relative Verhältniss zwischen Eisen und doppelt chromsaurem Kali feststellen, dann zugleich eine Anzahl kleiner Fehler, die in der Methode und in den Atomgewichten liegen können, unschädlich gemacht werden, weil sie bei der Titrestellung in ganz gleicher Art, wie bei der Eisenbestimmung vorkommen müssen. Zunächst wurde der Werth des anzuwendenden schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniaks durch eine Gewichtsanalyse festgestellt.

2 Grm. dieses in feinen Krystallen angeschossenen und ganz lufttrockenen Salzes wurden in Salzsäure gelöst, mit Salpetersäure oxydirt, mit Ammoniak gefällt und vollkommen ausgewaschen.

Nach dem Trocknen und Glühen wog das Oxyd nach Abzug von

0,003 Grm. Filterasche 0,407 Grm. Diese sind = 0,2849 Grm. Eisen = 14,245 Proc. Die Berechnung verlangt 14,286 Proc. 1 Grm. dieses Doppelsalzes verbrauchte gegen Chamäleon 20,5 CC. dieser Flüssigkeit; $^1/_7$ Grm. Eisen zerstörte ebenfalls 20,5 CC. Chamäleon.

Es wurde zuerst genau abgewogener Eisendraht in Schwefelsäure gelöst und dazu von der berechneten Menge des chromsauren Kalis der grösste Antheil abgewogen hinzugefügt und nur der letzte Rest nach dem Ausspruch des Versuchs aus einer sehr genauen und in 10tel CC. getheilten Bürette hinzugefügt. Die dazu verwendete Chromlösung war empirisch und enthielt 10 Grm. Salz im Litre, also 0,010 Grm. im CC.

Die gewogene und gemessene Menge des chromsauren Kalis wurde zusammengelegt und daraus das Atomgewicht des chromsauren Kalis berechnet.

Eisen.	Verbrauchtes chromsaures Kali.	Berechnetes Atomgewicht des chroms. Kalis.
0,56	0,4919	147,57
0,56	0,492	147,60
0,56	0,4915	147,45
1,157	1,010	147,50
0,637	0,560	147,69
	Mittel . . .	147,56

Es kommen deshalb $\frac{147,56}{30} = 4,919$ Grm. doppelt chromsaures Kali auf 1 Litre, und das Atom des Chroms gegen Eisen = 28 würde 26,23 sein. Um sich jedoch gegen Zufälligkeiten sicher zu stellen, muss man die gemachte Lösung in der Bürette selbst, die man zu Analysen gebraucht, prüfen.

Löst man 0,56 Grm. Eisendraht in verdünnter Schwefelsäure auf, so müssen dazu genau 100 CC. der Probeflüssigkeit verbraucht werden. Wenn das nicht zutrifft, so kann man in verschiedener Art dem Fehler Rechnung tragen.

Gesetzt, 0,56 Grm. Eisen hätten nur 99,5 CC. verbraucht, so würden nach einer Proportion 0,5628 Grm. 100 CC. verbraucht haben.

Man würde also die Probe, welche man auf Procente Eisen prüfen wollte, zu 0,563 Grm. und nicht zu 0,56 Grm. abwägen, alsdann würden die CC. Chromlösung genau Procente Eisen angeben.

Oder man berechnet den Werth von 1 CC. der Chromlösung in der

vorhandenen Bürette. Wenn 99,5 CC. Chromlösung 0,56 Grm. Eisen vorstellen, so ist 1 CC. $= \frac{1 \,.\, 0{,}56}{99{,}5} = 0{,}005628$ Grm. Eisen, und man wendet nun diesen Factor statt des systematischen 0,0056 an.

Oder endlich, man bringt die Flüssigkeit in den Mischcylinder und stellt die Flüssigkeit durch abgemessene Mengen Wasser, dass sie genau der Stärke von 100 CC. für 0,56 Grm. Eisen entspreche.

Es wurde eine solche Chromlösung mit 4,919 Grm. doppelt chromsauren Kalis im Litre dargestellt und in eine Bürette eingefüllt.

Sodann wurden 0,291 Grm. Eisendraht abgewogen, in Schwefelsäure gelöst und mit dieser Flüssigkeit gemessen. Es wurden genau 52 CC. davon verbraucht. Diese mit 0,0056 multiplicirt geben 0,2912 statt der angewendeten 0,291 Grm.

Ein Stück Eisendraht wog 0,408 Grm.; es wurden verbraucht 73,1 CC. Chromlösung. Dies giebt 0,40936 Grm. Eisen.

Aus dem aus anderen Versuchen abgeleiteten Atomgewicht des Chroms zu 26,24, welches merkbar kleiner ist als das frühere 26,78, ergiebt sich das Atomgewicht des doppelt chromsauren Kalis zu 147,59, und es käme zur Zehntellösung $^1/_{30}$ At. mit 4,919 Grm. Aus den obigen mit Eisendraht vorgenommenen Versuchen war ebenfalls die Zahl 4,919 Grm. hervorgegangen,. In Erwägung, dass der Eisendraht doch nicht absolut rein ist, liegt keine Veranlassung vor, das anderweitig ermittelte Atom des Chroms von 26,24 zu verändern. Ja wir finden in diesen Versuchen eine Bestätigung des neuen Atomgewichtes, welches, wenn das Eisen reiner angewandt würde, ebenfalls damit wachsen müsste.

Es bleibt also die Zehntelchromlösung aus dem systematischen Gewicht von 4,919 Grm. reinen doppelt chromsauren Kalis zu 1 Litre stehen.

Da man bei Tüpfelanalysen leicht den richtigen Punkt überschreitet, so ist es wichtig, eine solche überstürzte Bestimmung wieder in Ordnung bringen zu können. Man setzt dann eine kleine gewogene Menge schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak zu, und vollendet die Analyse in gleicher Art, aber mit grösserer Sorgfalt.

Ein Stück Eisendraht wog 0,310 Grm. und die Bürette war eben bis 56,2 CC. ausgelaufen, als man bemerkte, dass der richtige Punkt schon überschritten war. Es wurde nun 0,1 Grm. schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak zugesetzt und dann die Operation bis zu Ende gebracht. Es waren im Ganzen 58 CC. verbraucht. Zieht man nun die 2,55 CC. Chromlösung ab, die 0,1 Grm. Eisensalz entsprechen, so bleiben 55,45 CC. Diese mit 0,0056 multiplicirt geben 0,31052 Grm. Eisen, statt der angewendeten 0,310 Grm.

Eisen und seine Verbindungen werden nach dieser Methode direct bestimmt, dagegen die oxydirenden Körper nach Restmethoden, indem ein Ueberschuss des Eisensalzes angewendet wird, und der Rest dessel-

ben mit Chromlösung zurückgemessen wird. Die Grundlage der Methode ist deshalb ursprünglich das Eisen. Ist aber einmal das Verhältniss von Eisen und chromsaurem Kali festgestellt, so kann man auch dieses Salz wegen seiner Unveränderlichkeit und leicht zu erreichenden Reinheit als Grundlage annehmen.

Eisen.

Substanz.	Formel.	Atom-gewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Zehent-chromlösung = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Zehent-chromlösung ist gleich
79. 2 At. Eisen . .	2 Fe	56	0,56 Grm.	0,0056 Grm.
80. 1 At. Eisenoxyd	Fe_2O_3	80	0,80	0,0080
81. 2 At. krystall. Eisenvitriol .	$2(FeO + SO_3 + 7HO)$	278	2,78	0,0278
82. 2 At. krystallis. schwefelsaur. Eisenoxydul-Ammoniak .	$2(FeO + 2SO_3 + NH_4O + 6HO)$	392	3,92	0,0392

§. 83. Dass sich das Eisen nach dieser Methode bestimmen lasse, ist so eben gezeigt und mit Beispielen belegt worden. Das Eisen muss jedesmal in den Zustand des Oxyduls übergeführt werden, wenn es nicht schon in diesem Zustande vorhanden ist. Entsteht z. B. die Frage, wie viele Procente Eisen enthält das schwefelsaure Eisenoxydul-Ammoniak, so wägt man das Salz im Atomgewicht des Eisens zu 0,56 Grm. ab, und macht die Bestimmung. Es wurden 14,25 CC. gebraucht. Es enthält also 14,25 Proc. Eisen nach der Berechnung 14,286.

Man wollte aus dieser Analyse die Menge des Eisendoppelsalzes bestimmen, so multiplicirt man die 14,25 CC. mit 0,0392, was 0,5586 Grm. giebt, statt der angewendeten 0,56 Grm. 1 Grm. Eisenvitriol erforderte 35,6 CC. Chromlösung; diese berechnen sich mit 0,0056 multiplicirt zu 0,19936 Grm. Eisen. Die Berechnung giebt 0,2015 Grm., und mit 0,0278 multiplicirt berechnen sie sich zu 0,98968 Grm. Eisenvitriol statt 1 Grm., der angewendet wurde. Die grösseren Krystalle des Eisenvitriols enthalten etwas Mutterlauge, weshalb er sich auch nicht zur Titrestellung eignet.

Von einer vorhandenen Eisenlösung wurden 5 CC. abgemessen und = 29,5 CC. Chromlösung gefunden. War es nun Eisenvitriol, so ent-

halten die 5 CC. 29,5 $\times$ 0,0278 = 0,8201 Grm. Eisenvitriol, war es Eisendoppelsalz, so enthalten sie: 29,5 $\times$ 0,0392 = 1,1564 Grm Eisendoppelsalz, oder endlich als metallisches Eisen berechnet 0,1652 Grm. Zur Bestimmung des Eisens hat das chromsaure Kali vor dem Chamäleon den Vorzug, dass seine Lösung unveränderlich ist, und dass man durch einfaches Abwägen des Salzes und Lösen in der Titreflasche sogleich eine Flüssigkeit erhält, welche bis zum völligen Verbrauch ganz gleiche Resultate giebt. Gegen das Ueberschreiten des Zersetzungspunktes kann man sich leicht durch einen kleinen Handgriff sicher stellen. Man giesst von der zu bestimmenden Flüssigkeit einige Cubikcentimeter in ein kleines Reagenzglas, und arbeitet mit dem Reste weiter. Kömmt man schrittweise an den Punkt, dass die blaue Farbe sehr schwach auftritt, so setzt man diesen Rest zu und vollendet die Messung. Hat man zuerst den Punkt überschritten, so wird durch den Zusatz des zur Seite gestellten die Analyse meistens wieder in Ordnung gebracht, wo man dann jetzt mit Sorgfalt bis zu Ende vorgehen kann.

Die unter Chamäleon beschriebene Reduction des Eisenoxydes mit Zink bietet kein sicheres Zeichen der Vollendung dar, weil die Flüssigkeit kalt und verdünnt ist, wo das Eisenchlorid an sich schwach gefärbt erscheint. Man hat auch schwefligsaure Salze zur Reduction empfohlen, allein die Wirkung ist langsam und unsicher, und zuletzt muss man den Ueberschuss des Reductionsmittels durch Kochen entfernen. Die bequemste und leichteste Reduction des Eisenoxyds geschieht durch Zinnchlorür nach dem Vorschlage von Wallace*). Man bereitet sich eine nicht zu concentrirte Lösung von Zinnsalz in Salzsäure, die man durch Filtriren klärt. Da diese Flüssigkeit sehr der Oxydation unterworfen ist, so bewahrt man sie in Flaschen, die auf ihren Stopfen stehen, und worauf die Etiquette auch verkehrt aufgeklebt ist, um immer daran zu erinnern. Die Lösung braucht keinen bestimmten Titre zu haben. Man löst das Eisenerz in starker reiner Salzsäure. Will man einen Oxydulgehalt bestimmen, so geschieht dies nach der Lösung mit doppelt chromsaurem Kali, weil dies keine Verdünnung erfordert, wie das Chamäleon wegen Chlorentwickelung. Enthält die Substanz kein Eisenoxydul oder will man es nicht bestimmen, so tröpfelt man das Zinnchlorür in die schwach kochende Lösung des Eisenchlorids. Die Farbe nimmt zusehends ab, und gegen Ende muss man zwischen jedem Tropfen Zinnchlorür einige Zeit verstreichen lassen, weil die Wirkung nicht augenblicklich ist. Die concentrirte Eisenlösung hat in der Siedhitze eine ziemlich starke Farbe und das Verschwinden derselben ist das Zeichen der vollendeten Reduction. Setzt man einige Tropfen Schwefelcyankaliumlösung zu, so ist die Erscheinung noch auffallender. Man kann bis auf einen Tropfen der Zinnlösung die Entfärbung bewirken. Zu diesem Zwecke hat man die Zinnlösung in einer Blasebürette (S. 18, Fig. 26), oder man setzt auf das Aufbewahrungsglas eine

*) Dingl. polyt. Journal Bd. 149, S. 440.

kleine Blasevorrichtung, wie in Fig. 68. Damit kann man jeden Tropfen einzeln in die Eisenlösung eingehen lassen. Sobald die Entfärbung statt gefunden hat, verdünnt man mit Wasser in einem Becherglase und bestimmt mit zehntel chromsaurem Kali.

Fig. 88.



Zinnchlorür.

Allerdings kann man auch mit der Zinnchlorürlösung ohne Weiteres die Bestimmung des Eisens verbinden, wie ich dies (Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 113, S. 265) früher gezeigt habe. Ich halte dies jedoch für nicht so bequem, weil man jedesmal vor einer Analyse den Titre der Zinnchlorürlösung auf metallisches Eisen feststellen muss, während man nach der eben beschriebenen Methode mit der Stärke der Zinnchlorürlösung nichts zu thun hat, sondern an die unveränderliche Chromlösung zur Bestimmung geht.

Eine Gefahr ist vorhanden, dass wenn die Eisenlösung sich plötzlich entfärbt, ein Ueberschuss von Zinnchlorür vorhanden sein könnte. Auch dies kann man verbessern. Man setzt sehr wenig Stärkelösung zu, und geht mit Zehnteljodlösung hinzu bis die lichtblaue Farbe der Jodstärke erscheint. Eisenoxydulsalze nehmen die blaue Farbe der Jodstärke nicht hinweg, wohl aber das Zinnchlorür. Weder das Schwefelcyankalium noch die kleine Menge Jod stören die Reaction des Eisenoxyduls mit dem Ferridcyankalium. Will man aber das Jodkalium vermeiden, so gebe man kleine Mengen Chlorwasser tropfenweise hinzu, und betupfe ein blaues Jodstärkepapier. Sobald kein weisser Flecken mehr erscheint, ist das Zinnchlorür oxydirt. Diese Methode ist jetzt die schönste und leichteste der Eisenerzanalysen. Zur genauen Bestimmung des metallischen Eisens in Gusseisen, Stahl und Schmiedeeisen kann das gewöhnliche Titrirverfahren nicht angewendet werden, weil die Flüssigkeiten zu concentrirt sind, und die Ablesung von der Bürette nicht scharf genug ist. Man kann hier mit Vortheil dasjenige Verfahren anwenden, welches Gay-Lussac zur Silberprobe in Anwendung gebracht hat. Man wägt eine solche Menge des Eisens ab, dass es etwas mehr als 1 Grm. reines Eisen enthält, oxydirt dann genau 1 Grm. Eisen mittelst einer aus einer Pipette hinzugelassenen Lösung von doppelt chromsaurem Kali und bestimmt nun das noch nicht oxydirte Eisen mit einer eigenen Zehntellösung des chromsauren Kalis. Die hierzu nöthigen Mengen erfahren wir durch die folgende Betrachtung.

Wenn das Atomgewicht des Chroms zu 26,24 angenommen wird, so ist das doppelt chromsaure Kali 147,59. Da diese 3 Atome Sauerstoff abgeben, so haben wir ein Drittel dieser Menge, oder 49,196 Grm. zu nehmen, um 1 At. Sauerstoff zu erhalten, und dieses 1 At. Sauerstoff oxydirt 2 At. Eisen. Es sind also 56 Eisen : 49,196 doppelt chromsaurem Kali = 1 Grm. Eisen: 0,8785 Grm. doppelt chromsaures Kali.

Man bedarf also zur Oxydation von 1 Grm. Eisen: 0,8785 Grm. doppelt chromsaures Kali.

Man bereitet sich demnach eine Flüssigkeit von 8,785 Grm. doppelt chromsauren Kalis zu 1 Litre, welches hinreichend ist für 10 Proben Eisen zu 1 Grm.

Diese Flüssigkeit wird, zum Unterschiede von der systematischen Flüssigkeit, empirische Normallösung heissen.

Von dieser pipettirt man 100 CC. in eine Litreflasche und füllt sie bis an die Marke an, so erhält man die empirische Zehntellösung.

Von der Normallösung ist 1 CC. = 0,010 Grm. Eisen,
und von der Zehntellösung 1 CC. = 0,001 Grm. Eisen.

Das Eisen soll nun, wie das Silber, zu Tausendteln bestimmt werden. Um nun jedenfalls noch etwas Eisen in der mit chromsaurem Kali versetzten Lösung zu haben, wäge man etwas mehr als 1,000 Grm., also etwa 1,050 Grm. ab.

Diese löse man mit Sorgfalt, dass nichts verspritzt, in reiner Salzsäure oder Schwefelsäure, und nach geschehener Lösung lasse man aus einer Pipette 100 CC. Normallösung auf einmal hinzu. Ueber die Manipulation beziehe ich mich auf das, was von der empirischen Silberprobe gesagt werden wird. Aus den 1,050 Thln. der Probe sind nun 1,000 Thle. Eisen bereits oxydirt; man bringt nun die Flüssigkeit unter die mit Zehntellösung gefüllte Bürette, und lässt diese Flüssigkeit unter Betupfen von Ferridcyankalium, tropfenweise hinzu, bis die blaue Farbe derselben eben aufhört. Jeder CC. dieser Flüssigkeit ist gleich 0,001 Eisen. Man addirt die CC. zu den 1,000 Thln., und berechnet die erhaltene Zahl auf die angewandten 1,050 Thle.

Die Auflösung selbst macht man am besten in einer etwas weiten und langen Probirröhre (20mm auf 200mm), die schief in einem Stative eingeklemmt und lose mit einem Stopfen bedeckt ist. Man kann auch das stinkende Gas durch eine Kautschukröhre durchs Wasser leiten. Die Auflösung ist beendigt, wenn die mit weissem Schaum schwimmenden Eisentheilchen verschwunden sind. Nach der Lösung spült man die Flüssigkeit in eine passende Flasche, welche schon 100 CC. der Normallösung enthält. Man schüttelt um und titrirt mit der Zehntellösung in bekannter Weise zu Ende.

1,050 Grm. Krupp'scher Gussstahl von einem Drehspan der Spandauer Geschützgiesserei wurden nach der Lösung mit 100 CC. (= 1 Grm. Eisen) Normallösung versetzt und erforderten noch 40,2 CC. Zehntellösung. Es sind also im Ganzen 1,000 + 0,0402 oder 1,0402 Thle. reines Eisen in 1,050 Theilen Stahl enthalten oder 990,6 Tausendtel. Es enthält dieser berühmte Stahl also noch nicht ein ganzes Procent Kohlenstoff. Die Auflösung war sehr wenig durch Kohle getrübt, und das entweichende Gas roch sehr stark. Eine zweite Probe gab 989,5 Tausendtel.

Im Vergleich zur Silberprobe hat diese letztere ein schärferes Zeichen

der Erkennung in der Flüssigkeit und verliert keine Substanz durch Betupfen.

Will man sich der gewöhnlichen systematischen Flüssigkeiten bedienen, so hat man etwas mehr als 0,56 Grm. Eisen (etwa 0,58 Grm.) abzuwägen, diese mit 100 CC. der systematischen Zehntellösung zu versetzen, und dann mit einer Hundertellösung die Analyse zu beendigen.

Bis jetzt hat man bei metallischem Eisen entweder nur die anderen Stoffe, wie Kohlenstoff, Silicium bestimmt und das Eisen als Ausgleichung der gewogenen Substanz angesetzt, oder dasselbe als Oxyd gefällt und nach dem Glühen gewogen.

Eine ähnliche Methode liesse sich auch durch Chamäleon ausführen, indem man die Oxydation von 1 Grm. Eisen durch chlorsaures Kali vollzöge. Zu der Lösung von etwas mehr als 1 Grm. Substanz kämen 0,3647 Grm. reines chlorsaures Kali und der Rest des Eisens würde mit Chamäleon gemessen, was auf Eisendoppelsalz titrirt wäre. Ein Nachtheil ist es, dass das chlorsaure Kali wegen seines grossen Sauerstoffgehaltes mit einem so kleinen Gewicht auftritt, dagegen fällt die Betupfung hinweg und die Erscheinung des Endes ist deutlicher.

Bei beiden Analysen ist zu bemerken, dass man eine überstürzte Bestimmung durch Zusatz gewogener Mengen von schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak wieder in Ordnung bringen kann. Man wägt je nach Bedürfniss 0,007 oder 0,070 Grm. ab, welche gleich 0,001 oder 0,010 Grm. metallischen Eisens sind, und die man bei der schliesslichen Feststellung in Abrechnung bringt.

Chrom.

§. 81. Chrom = 26,24; Chromsäure ($Cr\,O_3$) = 50,2; doppelt chromsaures Kali ($2\,Cr_2\,O_3 + K\,O$) = 147,59; chromsaures Bleioxyd ($Cr\,O_3 + Pb\,O$) = 161,81

1) Schwefels. Eisenoxydul-Ammoniak × 0,0446 = Chrom
2) " " " × 0,0854 = Chromsäure
3) " " " × 0,1255 = dopp. chroms. Kali
4) " " " × 0,275 = chroms. Bleioxyd
5) " " " × $\frac{\text{Verbind. mit 2 At. Chrom}}{1176}$ = ders. Verbindung
6) " " " × $\frac{\text{Verbind. mit 1 At. Chrom}}{588}$ = ders. Verbindung
7) Metallisches Eisen . . . . . × 0,3123 = Chrom
8) " " × 0,598 = Chromsäure

9) Metallisches Eisen . . . . $\times$ 0,8784 = dopp. chroms. Kali
10) " " $\times$ 1,926 = chroms. Bleioxyd
11) " " $\times \frac{\text{Verbindung mit 2 At. Chrom}}{168}$ = ders. Verbindung
12) " " $\times \frac{\text{Verbindung mit 1 At. Chrom}}{84}$ = ders. Verbindung
13) 1 CC. Zehntel-Chromlösung . $\times$ 0,001749 = Chrom
14) " " " $\times$ 0,003349 = Chromsäure
15) " " " $\times$ 0,00492 = dopp. chroms. Kali
16) " " " $\times$ 0,01078 = chroms. Bleioxyd

Die Chromsäure wird mit ihren eigenen Salzen gemessen und das schwefelsaure Eisenoxydul-Ammoniak oder das metallische Eisen ist nur der Zwischenkörper, auf den die bekannte Lösung und der unbekannte Körper bezogen werden.

Es kam nun darauf an, zu ermitteln, ob das angenommene Atomgewicht des Chroms auch auf Eisen und Eisensalze bezogen richtig sei. Das Eisendoppelsalz wurde abgewogen und eine berechnete Menge des chromsauren Kalis, die aber nicht hinreichen durfte, ebenfalls abgewogen, und beide in Schwefeläure vermischt. Das noch nicht oxydirte Eisen wurde mit einer chromsauren Kalilösung, welche 10 Grm. im Litre enthielt, genau oxydirt.

5 Grm. Eisendoppelsalz waren	= 0,620 Grm.	dopp. chroms. Kali
5 " " "	= 0,618 "	" " "
6 " " "	= 0,744 "	" " "
16 Grm.	= 1,982 Grm.	

Demnach ist Eisendoppelsalz $\times \frac{1,982}{16}$ oder

Eisendoppelsalz $\times$ 0,1239 = doppelt chromsaurem Kali. Es ist deshalb die vom Atomgewicht abgeleitete Zahl 0,1255 beibehalten worden.

Wenn man eine gegebene chromsaure Verbindung zu bestimmen hat, so tarirt man auf der Wage ein offenes Becherglas mit Eisendoppelsalz gefüllt. Die chromsaure Verbindung ist in saurer Lösung ebenfalls in einem Becherglase. Man bringt nun mit einem Löffel, alles über einem Bogen schwarzen Papieres, kleine Mengen des Eisensalzes zu der chromsauren Verbindung, schüttelt um bis das Eisensalz gelöst wird und die Farbe des Gemenges rein smaragdgrün geworden ist. Es kommt darauf an, einen kleinen Ueberschuss des Eisendoppelsalzes zu haben, was man durch Prüfen auf einem Porzellanteller mit Tropfen einer Ferridcyankaliumlösung erfährt. Im vorliegenden Falle soll die Vermischung beider eine blaue Färbung erzeugen. Man setzt das Glas mit dem Eisensalze auf die Wage zurück und bestimmt den verbrauchten Theil durch Gewichtszulage, wobei vorausgesetzt ist, dass nichts verloren gegangen, und dass das Fehlende sich wirklich in der Probe befinde.

Man hat nun noch den kleinen Ueberschuss des Eisendoppelsalzes mit Chromlösung zu bestimmen, was in bekannter Art ausgeführt wird. Diesen berechnet man auf Eisendoppelsalz, zieht diese Menge von der durch Rückwiegen erhaltenen ab, und multiplicirt das Eisensalz mit dem richtigen Factor, um die gesuchte Substanz zu erhalten.

Ein Beispiel möge dies anschaulicher machen. 1 Grm. doppelt chromsaures Kali wurde zur Bestimmung genommen.

Von der vorhandenen Chromlösung wurden 99,8 CC. verbraucht, um 3,92 Grm. Eisendoppelsalz zu oxydiren.

Die ganze Menge des durch Rückwiegen bestimmten Eisendoppelsalzes betrug 8,158 Grm., und es waren 3 CC. Chromlösung verbraucht worden, um den Ueberschuss des Eisensalzes wegzunehmen.

Die 3 CC. Chromlösung sind $= \frac{3 \cdot 3{,}92}{99{,}8} = 0{,}1177$ Grm. Eisendoppelsalz; ziehen wir diese von 8,158 Grm. ab, so bleiben 8,0403 Grm. Eisendoppelsalz, und diese mit 0,1255 multiplicirt geben 1,009 Grm. doppelt chromsaures Kali, statt des angewendeten 1 Grm.

Kommen viele chromsaure Verbindungen zur Analyse vor, so ist es zweckmässig sich eine Eisenlösung von gleicher Stärke wie die Chromlösung zu bereiten. Eine solche enthält 39,2 Grm. schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak in 1 Litre und wird sogleich stark mit Schwefelsäure angesäuert. Lässt man diese Flüssigkeit in die saure Lösung des chromsauren Salzes einfliessen, so bemerkt man an der Einfallstelle den Uebergang der gelbgrünen Farbe in die smaragdgrüne und man kann darnach den Zufluss regeln. Dagegen geben die Reactionen mit Ferridcyankalium gar keine Anzeigen, bis Eisenoxydul im Ueberschusse ist. Es wird also der richtige Punkt viel leichter überschritten, als bei dem umgekehrten Verfahren, und man muss den Ueberschuss mit der Chromlösung wegnehmen. In diesem Falle erhält man das Resultat in CC. der Chromlösung, und es wäre ein Umweg, wenn man erst durch Eisensalz hindurch rechnen wollte. Die Lösung des chromsauren Kalis enthält 4,919 Grm. Salz im Litre, also im CC. 0,004919 Grm.

Da das chromsaure Kali 2 At. Chrom enthält, so muss jede andere Verbindung, die nur 1 At. Chrom enthält, doppelt genommen werden, und davon ist der 30ste Theil im Litre, und der 30000ste im CC.

In dieser Art sind die vier letzten Positionen der Rubrik in diesem Paragraphen zu verstehen.

Man kann sich endlich einer jeden beliebigen Eisenoxydullösung zu dieser Analyse bedienen. In diesem Falle bestimmt man das Verhältniss dieser Lösung zu der titrirten Chromlösung, indem man beide aus Büretten ausfliessen lässt. Nach dieser Zahl berechnet man die Eisenlösung auf Chromlösung.

Manganoxyde.

§. 85.

2 Atom Eisenoxydul zersetzen 1 Atom MnO_2, also

56 Eisen . . . . = 43,57 = MnO_2

Metallisches Eisen . . . . × 0,778 = MnO_2

$\frac{\text{Schwefels. Eisenoxydul-Ammoniak}}{9} = MnO_2$

Das Verfahren ist ganz wie bei der Chamäleonanalyse, nur die Bestimmung des Ueberschusses nach der Methode verschieden.

Kupfer.

§. 86.

Substanz.	Formel.	Atom-gewicht.	Abzuwägende Substanz für 1 CC. Chromlösung = 1% Substanz.	1 CC. Chromlösung ist gleich
83. 2 At. Kupfer .	2 Cu	63,36 Gr.	0,6336 Grm.	0,006336 Gr.
84. 1 At. Kupferoxydul	Cu_2O	71,36 „	0,7136 „	0,007136 „
85. 2 At. Kupferoxyd	2 CuO	79,36 „	0,7936 „	0,007936 „
86. 2 At. Kupfervitriol	$2(CuO + SO_3)$	159,36 „	1,5936 „	0,015936 „
87. 2 At. kryst. Kupfervitriol . . .	$2(CuO + SO_3 + 5HO)$	249,36 „	2,4936 „	0,024936 „

Titre auf Eisen wie S. 177.

Wir haben drei verschiedene Methoden, das Kupfer durch Eisen zu bestimmen.

1. Das Kupfer mit metallischem Eisen zu fällen, und das gebildete Eisenoxydul mit chromsaurem Kali zu bestimmen (C. Mohr).

2. Das niedergeschlagene Kupferoxydul mit Eisenchlorid zu zersetzen und das gebildete Eisenoxydul mit chromsaurem Kali zu bestimmen (Schwarz).

3. Das ausgefällte Kupfer in Eisenchlorid zu lösen und ebenfalls das Eisenoxydul zu bestimmen.

1. Die salpetersäurefreie und möglichst neutrale Kupferlösung wird in einem verstopften Glase, dessen Luftraum mit Kohlensäure aus einem Entwickelungsapparate gefüllt ist, mit überschüssigem Eisendraht zersetzt, die Eisenlösung abgegossen, verdünnt, angesäuert und mit zehntelchromsaurem Kali gemessen.

Da 1 At. Eisen 1 At. Kupfer niederschlägt, und die Zehntelchromlösung auf 2 At. Eisen gestellt ist, so müssen in der Rubrik überall auch 2 At. Kupfer auftreten.

Es wurden zur Prüfung der Methode 4,9465 Grm. Kupfervitriol abgewogen, in Wasser gelöst und mit Eisendraht vollkommen gefällt. Es war nur 1 Tropfen freier Salzsäure zugesetzt. Die über dem Kupfer stehende Eisenoxydullösung wurde zu 300 CC. verdünnt, und davon

1.	100 CC.	= 65,3 CC. Chromlösung		
2.	100 „	= 65,3 „ „		
3.	100 „	= 66,0 „ „		gefunden.
		196,6		

Von dieser Chromlösung waren bei der eben vorhandenen Temperatur und derselben Bürette 99,6 CC. = 3,92 Grm. schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak gefunden worden.

Die 196,6 CC. berechnen sich nach der Proportion

$$99{,}6 : 100 = 196{,}6 : x$$

zu 197,389 CC. Zehntel-Chromlösung.

Diese mit 0,024936 multiplicirt geben

4,922 Grm. Kupfervitriol, statt der angewendeten
4,9465 „ „

Nach der Berechnung enthalten 4,9465 Grm. Kupfervitriol

1,256 Grm. Kupfer.

Multipliciren wir die 197,389 CC. mit 0,006336, so erhalten wir

1,2506 Grm. Kupfer.

2. Nach Schwarz wird die Kupferlösung mit einem weinsteinsauren Salze versetzt, dann mit Aetznatron alkalisch gemacht, und durch zugesetzten Trauben- oder Stärkezucker das Kupfer als Oxydul gefällt. Das Kupferoxydul wird in Salzsäure und Eisenchlorid gelöst, und dann das Eisenoxydul bestimmt.

$$Cu_2O + Fe_2O_3 = 2\,CuO + 2\,FeO.$$

Aus dieser Zersetzungsformel ersieht man, dass 2 At. Kupfer im Oxydul noch 2 At. Eisenoxydul erzeugen, und da die Zehntelchromlösung auf 2 At. Eisen gestellt ist, so gelten die Zahlen der obigen Rubrik.

3. Nach Fleitmann wird das Kupfer aus seiner salpetersäurefreien Lösung durch Zink metallisch gefällt, das gewaschene Kupfer mit Salzsäure und Eisenchlorid behandelt, und dann das Eisenoxydul bestimmt.

$$Cu + Fe_2O_3 = CuO + 2\,FeO.$$

Man sieht aus dieser Zersetzungsformel, dass 1 At. Kupfer 2 At. Eisenoxydul erzeugt, und da die Zehntelchromlösung auf 2 At. Eisenoxydul steht, so können die Zahlen der Rubrik hier nicht gelten, sondern es muss nur 1 At. Kupfer darin vorkommen. Es müsste also beispielsweise die erste Zeile sein:

1 At. Kupfer, Cu, 31,68, die abzuwägende Menge für 1 CC. Chromlösung = 1 Proc. Kupfer = 0,3168 Grm., und 1 CC. Chromlösung

= 0,003168 Grm. Kupfer sein. Beide letztgenannten Methoden sind hier nicht so zweckmässig als bei Chamäleon, weil die Reaction durch die Gegenwart des Kupfersalzes getrübt wird.

Salpetersäure.

§. 87. Die Salpetersäure kann, wie unter Chamäleon (S. 189) durch Rückmessen des nicht oxydirten Eisenoxyduls von einer gewogenen Menge Eisensalz bestimmt werden. Die Behandlung der Probe und alle Vorsichtsmaassregeln sind ganz dieselbe, wie oben beschrieben, nur wird hier das Eisenoxydul mit chromsaurem Kali rückgemessen. Dieselben Constanten gelten.

Zinnoxydul oder Chlorür.

§. 88. **Mène** *) giebt an, dass man Eisenchlorid zur Bestimmung von Zinnchlorür benutzen könne, indem das gefärbte Eisenchlorid, sobald es in einem Ueberschusse vorhanden wäre, die Flüssigkeit lebhaft färbte. Abgesehen davon, dass Eisenchlorid keine so starke Farbe besitzt, um im Ueberschusse einiger Tropfen durch das Auge wahrgenommen werden zu können, fehlen dieser Methode alle Garantieen. Es ist nicht einmal nachgewiesen, sondern einfach behauptet, dass diese Zersetzung vollständig sei. Die Wechselwirkung zwischen Zinnchlorür und Eisenchlorid geht in der Kälte sehr langsam vor sich, und wird durch Sieden bedeutend unterstützt. Allein auch so bleibt sie unvollendet stehen, wenn nicht ein ansehnlicher Ueberschuss von Eisenchlorid vorhanden ist. Zunächst suchte ich unter Anwendung von Wärme und unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelcyankaliumlösung die Sache praktischer zu machen. Die tiefe Farbe des Schwefelcyaneisens ist ein weit besseres Zeichen als die blasse Farbe des Eisenchlorids. Kocht man Zinnchlorür unter diesem Zusatze, indem man aus einer Bürette eine verdünnte Eisenchloridlösung zufliessen lässt, so kann man mit einiger Sicherheit den Punkt treffen, wo eine hellröthliche Färbung einen Ueberschuss von Eisenchlorid anzeigt. Sehr plötzlich und scharf ist dieser Uebergang dennoch nicht. Die so behandelte Flüssigkeit enthält nun noch Zinnchlorür; denn setzt man Stärkelösung zu, so werden noch einige CC. Jodlösung aufgenommen, ehe die Farbe der Jodstärke erscheint. Während man einerseits Eisenchlorid durch eine eben genügende Menge Zinnchlorür ganz reduciren kann, kann man Zinnchlorür nicht durch eine genügende, sondern nur durch eine

*) Compt. rend. Juli 1850 Nr. 4; Dingler's polytechn. Journal Bd. 117, S. 230.

überschüssige Menge Eisenchlorid oxydiren. Man müsste also die Operation umkehren, und die Zinnchlorürlösung zum Eisen setzen.

Man bringt eine genügende Menge Eisenchlorid oder Eisenoxyd-Ammoniakalaun mit Zusatz von Schwefelsäure und etwas Schwefelcyankalium zum Kochen, giebt dann die zu bestimmende Zinnlösung oder Salz, gemessen oder gewogen hinzu, und unterhält das Kochen noch einige Augenblicke. Es ist zweckmässig, die Luft abzuhalten, um kein Eisenchlorür zu oxydiren. Dieses geschieht leicht, indem man das Gefäss mit einer doppelt gebogenen Glasröhre, die in Wasser taucht, schliesst, wo nach dem Erkalten das vorgeschlagene Wasser zurücksteigt und zugleich die nöthige Verdünnung und Abkühlung besorgt. Man bestimmt nun das Eisenchlorür mit zehntelchromsaurem Kali. Die Zahlen sind jetzt sehr befriedigend übereinstimmend.

Lässt man Chromlösung allein auf Zinnchlorür wirken, so muss man das Ende der Zersetzung an der grünlichen Farbe erkennen, die aus der gelben des chromsauren Kalis und der blauen des Chromchlorids entsteht. Allein es ist dann noch Zinnchlorür vorhanden, wie man mit Stärke und 100stel Jodlösung erkennen kann. Das Gleiche findet statt, wenn man einige Tropfen Eisenchlorid als Indicator zusetzt und dann mit Ferridcyankalium durch Betupfen probirt. Die Zahlen schwanken beständig. Es sind dies bekanntlich die Fehler der früheren Streng'schen Methode.

Salpetrige Säure $NO_3 = 38$
Untersalpetersäure $NO_4 = 46$.

§. 89. 1 CC. Zehntelchromlösung $= 0{,}0019$ Grm. NO_3
$= 0{,}0046$ „ NO_4

Die salpetrige und Untersalpetersäure reduciren die Chromsäure. Wendet man eine gemessene Menge Zehntelchromlösung an, so kann man durch Rückmessen der nicht zersetzten Chromsäure das Aequivalent der salpetrigen und Untersalpetersäure in CC. zehntelchromsaurem Kali ausgedrückt finden. Wenn man rotheSalpetersäure stark verdünnt, so kann man Eisenoxydulsalze zusetzen, ohne dass diese oxydirt werden, während die Chromsäure auch in jeder Verdünnung davon zersetzt wird. Auf diese Eigenschaften gründet sich die Operation.

Die salpetrige Säure bildet Salze; die Untersalpetersäure nicht, sondern sie zerfällt mit Wasser und Alkalien in Salpetersäure und Stickoxydgas. In Salzen hat man also nur salpetrige Säure zu bestimmen, und in der rauchenden Salpetersäure nimmt man die Untersalpetersäure an.

Um den Gehalt an Untersalpetersäure in der gelben oder rothen

Salpetersäure zu bestimmen, verfährt man folgendermaassen. Man lässt aus einer Bürette 10 CC. Zehntelchromlösung in ein Glas mit gläsernem Stöpsel, und dann mit einer Pipette 10 CC. der rauchenden Salpetersäure auf den Boden des Glases unter die Chromlösung, so dass letztere die Salpetersäure bedeckt. Beim gelinden Umschütteln geht die Verdünnung zugleich mit der Oxydation der Untersalpetersäure vor sich, und es entwickelt sich keine Spur von Stickoxydgas. Man schüttelt das Glas tüchtig um, um allen Dampf zu absorbiren, die Lösung muss nun von unzersetztem chromsauren Kali gelb gefärbt sein. Man verdünnt die Flüssigkeit mit 100 bis 150 CC. kalten Wassers. Nun lässt man aus einer anderen Bürette Zehnteleisenlösung (39,2 Grm. Eisendoppelsalz zu 1 Litre) hinzu, bis die gelbe Farbe eben verschwindet. Es tritt daher eine lichtgrüne des Chromchlorids, in starker Verdünnung kaum sichtbare, Färbung ein. Hätte man den Punkt übersprungen, so würde die Flüssigkeit Eisenoxydul enthalten und mit rothem Blutlaugensalz eine blaue Färbung auf einem Porzellanteller geben. Man könnte alsdann mit der Zehntelchromlösung diesen Ueberschuss wegnehmen. Zieht man nun die CC. der Eisenlösung von jenen der Chromlösung ab, so giebt der Rest die zersetzte Chromlösung an, die dann nach der Rubrik berechnet wird.

10 CC. einer hellgelben Salpetersäure erhielten in drei Operationen jedesmal 10 CC. Chromlösung und ganz übereinstimmend, einmal nach vorherigem Kochen 8,6 CC. Eisenlösung. Es sind also 1,4 CC. Chromlösung zerstört worden. Diese betragen $1{,}4 \times 0{,}0046 = 0{,}0644$ Grm. Untersalpetersäure in 10 CC. Salpetersäure.

Zink.

§. 90. Wie durch Chamäleon (S. 197), nur wird das überschüssige Eisenoxydul mit doppelt chromsaurem Kali bestimmt.

Quecksilber.

§. 91. Ebenso wie durch Chamäleon (S. 199).

Jod

gegen unterschwefligsaures Natron.

Wechselwirkung der Stoffe.

§. 92. Die Grundlage dieser elegantesten und schönsten aller maassanalytischen Methoden ist die oxydirende Wirkung des Jods, gemessen durch unterschwefligsaures Natron.

Es ist vor Allem nothwendig, dass man ein chemisch reines, trocknes Jod habe. Dasselbe wird durch Sublimation von käuflichem Jod mit etwas Jodkalium dargestellt, um das darin enthaltene Chlor zu binden. Zuerst entweicht alles Wasser und Jod setzt sich in schwarzen, trocknen, krystallinischen Blättern an die auf die Porzellanschale angeklebte Glasscheibe an. Je langsamer und stetiger die Sublimation geschieht, desto grösser, dichter und schöner werden die Krystalle.

Das unterschwefligsaure Natron kommt im Handel ziemlich rein vor. Wenn es chemisch rein ist, so bindet es das Jod genau im Atomverhältniss. Man kann sich jedoch hierauf nicht verlassen, sondern muss seine Stärke nach einem Versuche mit reinem Jod oder mit frisch bereiteter Zehnteljodlösung feststellen. Die gewöhnlichsten Verunreinigungen des unterschwefligsauren Natrons sind schwefelsaures Natron und Chlornatrium. Auf Schwefelsäure prüft man die Lösung mit Chlorbaryum, womit sie keine Spur von Trübung geben wird, wenn das Salz rein ist. Auf Chlor kann man nicht unmittelbar mit Silberlösung prüfen, weil Chlorsilber im unterschwefligsauren Natron löslich ist. Es muss daher erst die unterschweflige Säure zerstört werden. Dies geschieht durch Kochen mit Essigsäure, bis der Schwefel sich vereinigt und gesetzt hat und die schweflige Säure entwichen ist, Filtriren und Zufügen von salpetersaurem Silberoxyd. Im Ganzen sind diese Prüfungen überflüssig, weil man sich durch die Titrestellung auf Jod ganz von der Reinheit des Salzes unabhängig macht.

Das unterschwefligsaure Natron hat die Formel $S_2O_2 + NaO + 5HO = 124$. Wenn es mit einer Lösung von Jod in Jodkalium zusammenkommt, so binden 2 At. unterschweflige Säure 1 At. Sauerstoff aus 1 At. zersetzten Wassers, und es entsteht Tetrathionsäure und Jodwasserstoff:

$$2\,S_2O_2 + J + HO = S_4O_5 + JH.$$

In der Flüssigkeit kann man durch Barytsalze keine Spur Schwefelsäure entdecken. Es ist Regel, dass das unterschwefligsaure Natron in saure Flüssigkeiten komme, in denen bereits das zu messende Jod vollständig ausgeschieden ist. Ist dies der Fall, so geht das unterschwefligsaure Natron regelmässig in Tetrathionsäure über, ohne von der Säure zersetzt zu werden. Sonst aber wird dies Salz von freien Säuren zersetzt und es entstehen 2 At. Schwefel und 2 At. schweflige Säure:

$$2\,S_2O_2 = S_2 + 2\,SO_2.$$

Die 2 At. schweflige Säure nehmen, um in Schwefelsäure überzugehen, 2 At. Sauerstoff resp. Jod auf, sind also doppelt so stark in Bezug auf die Jodlösung, als die unterschweflige Säure, woraus sie entstanden sind, welche nur 1 At. Sauerstoff zu Tetrathionsäure aufnehmen:

$$2\,S_2O_2 + O = S_4O_5$$

und

$$2\,SO_2 + 2\,O = 2\,SO_3.$$

Es muss also die Bildung von schwefliger Säure vermieden werden, die sich übrigens jedes Mal durch gleichzeitige Trübung von ausgeschiedenem Schwefel verräth. Gegenwart von einfach und doppelt kohlensaurem Alkali bringt eigenthümliche Störungen in dem Gleichbleiben der Resultate hervor, weshalb dieselbe grundsätzlich zu vermeiden ist.

Chlor und Brom wirken ganz verschieden von Jod, indem sie Schwefelsäure bilden. Nach der Wechselwirkung von unterschwefligsaurem Natron mit Chlor oder unterchlorigsauren Salzen enthält die Flüssigkeit Schwefelsäure, durch Barytsalze nachzuweisen. Es darf deshalb direct kein Chlor damit zusammenkommen, sondern dasselbe muss durch Zusatz von Jodkalium in eine äquivalente Menge Jod umgesetzt sein.

Die Maassflüssigkeiten und Titrestellung.

§. 93. Die Grundlage der Messung ist die Wirkung des Jods. Dieser Körper eignet sich besonders zum Urmaass, weil er sich leichter wie die meisten anderen chemisch rein darstellen lässt und ein sehr hohes Atomgewicht hat. Es muss deshalb die Bereitung der Zehnteljodlösung mit der grössten Sorgfalt vorgenommen werden.

Um Zehnteljodlösung darzustellen, wäge man $^1/_{10}$ At. Jod = 12,7 Grm. auf einem Uhrglase genau ab, was bei grossen Krystallen auf dem offenen Glase geschehen kann. Man werfe diese Menge rasch in eine Litreflasche, spüle alle Krystallrestchen mit der Spritzflasche nach und gebe ungefähr 18 Grm. reines Jodkalium und 200 CC. Wasser hinzu. In der gut verschlossenen Flasche bewirke man die Lösung durch öfteres Umschwenken ohne alle Erwärmung. Nun setze man etwa bis zu 500 CC. Wasser zu und schüttele kräftig, um allen Joddampf in die Flüssigkeit aufzunehmen; zuletzt fülle man bis nahe an die 1000 CC. Marke an und vermische durch Umschütteln. Die ganze Operation mache man an einem kühlen Orte mit kaltem Wasser und lasse nachher die Flüssigkeit zur Normaltemperatur von 14° R. warm werden, ergänze alsdann den letzten Rest Wasser bis genau an die Marke und schüttele um. Alle Lösungen, worin freies Jod enthalten ist, sollen nicht mit Korken, sondern mit gut schliessenden Glasstopfen geschlossen sein. Es ist zweckmässig, diese Lösung in kleinen, 300 bis 400 CC. fassenden Flaschen, die beinahe gefüllt sind, aufzubewahren. In dieser Bewahrung hält sie sich ohne Verderbniss unbestimmt lange, und während des Gebrauchs kann sie nicht durch Dampfbildung schwächer werden.

Das anzuwendende Jodkalium muss von Jodsäure frei sein. Man findet dies, wenn man eine mit Stärke versetzte Lösung mit etwas Salzsäure vermischt. Im Falle Jodsäure vorhanden ist, wird Jod ausgeschieden und die Flüssigkeit wird blau. Wenn die Flüssigkeit ungefärbt bleibt, so ist es anwendbar.

Die gleichwerthige Lösung von unterschwefligsaurem Natron wird auf diese Jodlösung in der folgenden Art gestellt. Da 2 At. unterschweflige Säure nur 1 At. Sauerstoff oder Jod aufnehmen, so müssen auch 2 At. des unterschwefligsauren Natrons zur Anwendung kommen. Im Falle das Salz rein wäre, würden 24,8 Grm. davon gerade hinreichen, eine der Jodlösung äquivalente Lösung zu geben. Hat man eine grössere Menge dieses Salzes, so kann man mit der ersten Titrestellung zugleich seine Werthbestimmung in der Art vereinigen, dass man in Zukunft mit einer einfachen Wägung sich eine richtige Zehntellösung darstellen kann. Unter Voraussetzung, dass das unterschwefligsaure Natron rein sei, wäge

man genau 24,8 Grm. ab, bringe sie in eine Litreflasche, löse, fülle an die Marke und schüttele um. Diese Flüssigkeit muss nun geprüft werden.

Man bringe 10 CC. derselben in ein Becherglas, setze etwas Stärke zu und dann aus einer in 10tel CC. getheilten Fussbürette die Zehnteljodlösung bis zum Erscheinen der blauen Farbe. Der günstigste Fall wäre, dass man genau 10 CC. gebraucht habe. Man wiederhole denselben Versuch mit 20 CC. der ersten Flüssigkeit. Werden auch hier genau 20 CC. Jodlösung verbraucht, so ist das Natronsalz rein, und die Maassflüssigkeit zehntelnormal. Jede Verunreinigung des Natronsalzes bewirkt, dass man weniger Jodlösung als das gleiche Volum verbraucht. Gesetzt, man habe statt 10 CC. nur 9,7 CC. Jodlösung verbraucht, also statt 100 CC. 97 CC., so ist klar, dass das unterschwefligsaure Natron nur 97 Proc. reines Salz und 3 Proc. fremde Stoffe enthält. Statt der angewendeten 24,8 Grm. hätte man nach dem Ansatze

$$24{,}8 : 97 = x : 100; \quad x = 25{,}55$$

25,55 Grm. Salz anwenden müssen, und diese Zahl gilt nun in Zukunft für dieselbe Menge des vorhandenen und angewendeten unterschwefligsauren Natrons. Zu dem ganzen Titre hätten also 0,75 Grm. des Salzes zugesetzt werden müssen. Nun sind aus obiger Litreflasche bereits 30 CC. Flüssigkeit verbraucht, also nur noch 970 CC. übrig, und da würde nach dem Ansatze

$$1000 : 0{,}75 = 970 : x; \quad x = 0{,}728$$

noch 0,728 Grm. unterschwefligsaures Natron abzuwägen und in den 970 CC. zu lösen sein. Nachdem dies geschehen, wiederholt man die Prüfung, und sie wird bei richtiger Arbeit und guten Apparaten auf den Tropfen zutreffen. Diese Flüssigkeit ist jetzt zehntelnormal.

Man bewahre diese Lösung in dem Licht unzugänglichen Gefässen, etwa in einer Papphülse.

Da die Jodreaction ungemein empfindlich ist und man bei sehr kleinen Mengen damit zu bestimmender Körper, wie Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Mangan in Mineralien, zu wenige CC. der Lösung verbrauchen würde, um eine grosse Genauigkeit zu erreichen, so bereitet man sich zu diesen Zwecken $^1/_{100}$ Normallösung, indem man 100 CC. von jeder der beiden Zehntellösungen in eine Litreflasche bringt und mit Wasser bis an die Marke anfüllt.

1 Tropfen dieser Lösung, der von der Jodlösung $^1/_{200}$ Milligramm freies Jod enthält, giebt mit Stärkelösung schon eine deutliche Reaction.

Urprüfung.

Wenn die Flüssigkeiten längere Zeit gestanden haben oder man überhaupt Ursache hat, an ihrer Richtigkeit zu zweifeln, so muss man hier wie bei der Alkalimetrie auf eine Urprüfung mit gewogenen Stoffen zurückgehen können. Natürlich muss hier das reine Jod als Ausgangs-

punkt dienen. Man wäge eine beliebige Menge desselben zwischen zwei Uhrgläsern oder im Platintiegel genau ab, bringe es in ein Stöpselglas, gebe Wasser und Jodkalium hinzu und bewirke die Lösung durch Schütteln. Man füge Stärkelösung hinzu und lasse die zu untersuchende Lösung des unterschwefligsauren Natrons einlaufen, zuletzt tropfenweise, bis die blaue Farbe mit dem letzten Tropfen verschwindet. Man ziehe einen Tropfen mit 0,05 CC. ab, da gewöhnlich 25 Tropfen 1 CC. ausmachen und alle anderen Analysen mit der Hervorrufung der blauen Farbe endigen. Die verbrauchten CC. bemerkt man. Man berechnet nun, wie viel CC. Zehntellösung die abgewogene Menge Jod im System hätte geben sollen nach dem Ansatz

$$12{,}7 : 1000 = \text{Jodmenge} : x;$$

und nennen wir diese Zahl soll, so ist

$$\frac{1000 \times \text{Jodmenge}}{12{,}7} = \text{Soll}.$$

Benennt man die CC. des Versuchs das Haben, so ist

$$x \text{ Haben} = \text{Soll, also } x = \frac{\text{Soll}}{\text{Haben}}.$$

Diese Zahl rechnet man einmal aus als einen Decimalbruch und bemerkt sie auf der Flasche. Mit derselben werden die jedesmal verbrauchten CC. multiplicirt, um sie in Zehntelnormale zu verwandeln. Der Gewinn an Zeit besteht darin, dass man einmal eine Division, später nur immer eine Multiplication mit den Crelle'schen Tafeln zu machen hat.

Die Jodlösung prüfe man nun mit der corrigirten Zehntellösung des Natronsalzes. Man lässt eine gemessene Menge des letzteren ausfliessen, setzt Stärke zu und titrirt mit der Jodlösung blau. Die CC. des unterschwefligsauren Natrons corrigirt man mit dem eben gefundenen Factor, und dies giebt jetzt das Soll. Das Haben ist an der Jodbürette abgelesen, so dass man auch hier den Factor in gleicher Art findet. Es ist sehr unbequem, wenn beide Flüssigkeiten nicht gleich stark sind, weil man dann auch die gegenseitig gebrauchten Mengen aufeinander corrigiren muss oder sie einzeln auf Zehntel reduciren und dann von einander abziehen.

Die Stärkelösung.

§. 94. Die Stärke wird mit etwas kaltem Wasser vertheilt und dann mit etwa ihrem hundertfachen Gewichte kochenden Wassers übergossen und umgerührt. Man lässt sie in hohen Cylindern absetzen und kann sie dann, wenn sie klar ist, ohne Weiteres, sonst aber nach einer vorherigen

Filtration gebrauchen. Diese Lösung ist sehr dem Entmischen unterworfen. Eine verdorbene Stärkelösung giebt mit Jod keine blaue, sondern eine braune Farbe. Die filtrirte und ganz klare Stärkelösung zeigt die blaue Farbe viel schöner, rascher und sicherer, als eine trübe Lösung, worin Stückchen schwimmen, welche erst nach einiger Zeit der Wirkung entfärbt werden.

Bei den vielfachen Anwendungen der Jodlösung und des unterschwefligsauren Natrons in der Maassanalyse ist es eine grosse Belästigung, dass man jedes Mal sich zuerst eine Stärkelösung durch Kochen bereiten muss, und dass dieselbe frisch bereitet nicht klar sein kann, sondern erst durch Filtriren oder Absetzenlassen klar werden muss. Um ein lange Zeit haltbares Stärkepräparat darzustellen, kocht man Stärke in der gewöhnlichen Art zu einem sehr dünnen Kleister, der sich in hohen Glasgefässen durch Absetzen sehr bald klärt. Das Klare giesst man ab, den Rest bringt man auf ein Filtrum und filtrirt durch. In diese frisch bereitete klare Stärkelösung wirft man Kochsalz und schüttelt um, so lange sich noch davon löst. Die durch Absetzen vollkommen geklärte Flüssigkeit füllt man in 3 bis 4 Unzen-Gläser und bewahrt sie im Keller, eines zum Gebrauch im Laboratorium. Für ein Jahr Haltbarkeit habe ich Erfahrung.

Wenn man Stärke mit wenigen Tropfen Wasser vertheilt und nun eine concentrirte Chlorzinklösung in einer Schale mittelst eines Pistills damit verreibt, so entsteht bei gewöhnlicher Temperatur ein vollständiger Kleister bis zum Fadenziehen. Durch allmäliges Beimischen von Wasser erhält man eine trübe, aber ganz gleichmässige starke Stärkelösung, die mit Jodlösung die Stärkereaction wie gekochter und filtrirter Kleister zeigt. Dieser Chlorzinkkleister wird durch Filtriren nicht klar, allein er lässt sich in den meisten Fällen als Reagenz benutzen. Es sind nur die Fälle ausgeschlossen, dass man Schwefelalkalien mit Jodlösung, oder selbst Zink mit Ferridcyankalium bestimmen wollte. Sonst ist er überall als Stärkepräparat anzuwenden, namentlich bei allen chlorometrischen Arbeiten. Fällt man das Zink daraus durch kohlensaures Natron, so erhält man durch Filtriren eine vollkommen klare Stärkelösung von sehr starker Reaction mit Jodlösung. Man hat also hier den Vortheil, eine Stärkelösung ohne Kochen bereiten zu können. Bekanntlich übt Chlorzink eine Wirkung auf Holzfaser aus, wie die etwas verdünnte Schwefelsäure bei Bereitung des Pergamentpapiers. Von einer concentrirten Chlorzinklösung wird ein Filtrum in eine schmierige Masse verwandelt, und man kann nicht filtriren. Dieser Versuch scheint zu beweisen, dass das Chlorzink die Hüllen der Stärkekörnchen löst, wodurch dann der Inhalt in Wasser löslich wird. Man erhält wenigstens eine Stärkelösung von grosser Concentration, welche niemals erwärmt worden ist. Die Chlorzinkstärke ist ebenfalls sehr haltbar. Die Kochsalzstärkelösung, deren Anwendung in keinem Falle ausgeschlossen ist, dürfte ihren Platz auf dem Reagentientische eines jeden Laboratoriums einnehmen können.

Kürzlich hat **Flückiger** das Chlorcalcium zu demselben Zwecke empfohlen. Befeuchtet man Stärkekörner von beliebiger Abstammung mit einer concentrirten Lösung dieses Salzes von etwa $^1/_2$ bis $^1/_3$ Salzgehalt, so sieht man unter dem Mikroskope dieselben Erscheinungen, wie bei der Einwirkung nicht zu concentrirter Säuren, nur verläuft Alles viel langsamer. Die Stärkekörner verlieren allmälig ihre Form und nach einigen Tagen sieht man nur noch unförmliche Massen ohne bestimmte Conturen.

Schüttelt man in einer Flasche Stärke mit etwa dem 10- bis 20fachen Gemisch Chlorcalciumlösung, so bemerkt man bald, dass sie die Körner durchdringt und sich ganz anders verhält als Wasser. Nach einiger Zeit wird die Mischung schleimig und fadenziehend. Verdünnt man mit viel Wasser, etwa dem 100- bis 180fachen, so erhält man beim Schütteln eine gleiche Gallerte, die sich nach noch grösserer Verdünnung ziemlich gut absetzt und klar filtriren lässt. Wenn man diese Lösung mit Kochsalz sättigt, so hält sie sich sehr lange zum Gebrauch und das darin enthaltene Chlorcalcium ist noch weniger hinderlich, als das Zinkchlorid. Wenn sich mit dem kohlensauren Natron ein schwacher Niederschlag von kohlensaurem Kalk bildet, so hindert derselbe doch durchaus nicht die Reaction.

Vorbereitende Arbeiten.

§. 95. Eine grosse Anzahl sauerstoffhaltiger Körper entwickeln mit starker Salzsäure gekocht Chlorgas, und zwar entsprechend entweder der ganzen Menge des darin enthaltenen Sauerstoffs (Chlorsäure), oder nur einem Theile desselben (Chromsäure, Hyperoxyde), je nach ihrer Natur. Wenn man das ausgetriebene Chlor in einer vorgelegten Auflösung von reinem Jodkalium auffängt, so scheidet sich eine dem Chlor entsprechende Menge Jod aus, und wenn dieses mit unterschwefligsaurem Natron gemessen wird, so erhält man eine Bestimmung des Sauerstoffs, und somit des Körpers, von dem es herrührte. Diese Methode ist in sehr ausgedehntem Maasse von **Bunsen** zu seinen Bestimmungen angewendet worden.

Es kommt darauf an, dass sich der Apparat leicht handhaben lasse, dass er möglichst wenige und sicher schliessende Verbindungen habe. Röhren von vulcanisirtem Kautschuk fanden sich weniger gut, als reine, dichte, mit Paraffin getränkte Korke. Beim Eröffnen des Apparates mit Kautschukröhren habe ich oft den Geruch von Chlorschwefel wahrgenommen. Als einfachen und sehr sicher wirkenden Apparat kann man den in Fig. 89 anwenden. Ein kleines Kölbchen von 55 bis 60 CC. Inhalt bis an den Hals ist mit einem reinen Korke mit der Leitungsröhre ver-

bunden. Dieselbe hat eine aufgeblasene Kugel und ist in eine dünne Spitze ausgezogen, beides, um ein etwaiges Zurücksteigen unschädlich zu machen. Die Leitungsröhre geht durch einen losen Kork in die verdichtende Glasröhre von 320 bis 340mm Länge und 25 bis 30mm Weite, und steht selbst in einem starken Glascylinder von 320 bis 330mm Höhe und 60 bis 70mm Weite, oder wie man ihn gerade hat. Der ganze Apparat steht ohne alles Stativ durch das in dem äussern Cylinder befindliche Kühlwasser fest. Man füllt eine genügende Menge Jodkaliumlösung in den innern Cylinder, dann die Substanz in das Kölbchen, übergiesst sie mit einer reichlichen Menge starker Salzsäure, verbindet die Röhre durch starken Druck mit dem Kölbchen und stellt die Flamme darunter. Die Entwickelung des Chlorgases beginnt bald, und wenn sie lebhaft geht, mässigt man die Flamme, dass die Entwickelung nicht zu stark gehe, aber auch nicht nachlasse, und die Flüssigkeit zurücksteige. Sobald Chlor übergeht, scheidet sich Jod in der Verdichtungsröhre aus, und wenn dasselbe nicht ganz gelöst bleibt, so fügt man noch etwas Jodkalium zu, was durch Lüften des Stopfens auf der Verdichtungsröhre oder einen besondern Eingusstrichter geschehen kann. Dieser Stopfen auf dem Verdichtungscylinder darf an sich nicht fest schliessen, sondern muss die durch das Kochen ausgetriebene Luft des Kolbens durchlassen. Wenn man an dem knatternden Geräusch der Blasen hört, dass keine Luft mehr übergeht, und auch die Farbe der kochenden Flüssigkeit ein Ende der Zersetzung anzeigt, zieht man den Destillationsapparat, an dem dicken Korke angefasst, aus der Röhre, spritzt die Röhre äusserlich ab und stellt ihn zur Seite. Man leert den Inhalt der Glasröhre in eine weithalsige Flasche aus, spült nach und beginnt eine zweite Destillation derselben Flüssigkeit, nachdem man noch eine kleine Menge Jodkalium vorgelegt hat. Es

Fig. 89.



Chlordestillation.

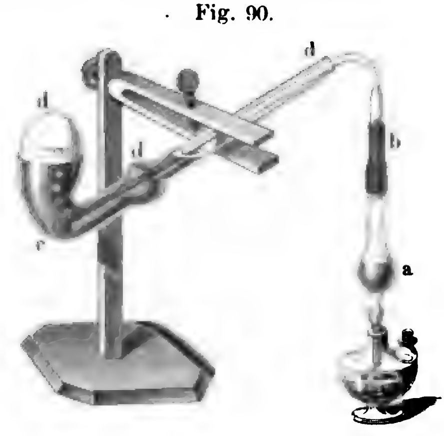
werden so die letzten Spuren Chlor ausgetrieben und sichtbar, indem sie die Jodkaliumlösung gelb färben. Nach Vereinigung beider Destillate bestimmt man das Jod in der bekannten Art.

Das Chlorgas kann weder vortheilhaft mit kohlensaurem Natron, noch mit Borax, noch mit arsenigsaurem Natron aufgefangen werden, weil bei diesen die Absorption viel langsamer vor sich geht, als bei Jodkalium, und leicht Verluste entstehen.

Um wegen des vorzuschlagenden Jodkaliums einigermaassen im Klaren zu sein und dass man nicht eine ungebührliche Menge anwende, bediene man sich einer Lösung von reinem Jodkalium von $^2/_{10}$ Atom oder 33,2 Grm. im Litre. Von dieser Lösung giesse man etwas mehr CC. in die Vorlageflasche, als man Procente reiner Substanz zu erwarten hat, wenn man im Atomgewicht abgewogen hat. Gesetzt man habe Braunstein mit 0,436 Grm. abgewogen und der Braunstein hätte anscheinend einen Gehalt von 50 bis 60 Proc. Manganhyperoxyd, so gebe man 70 CC. der Lösung in die Vorlageflasche. Die Flüssigkeit enthält deswegen 2 At. Jodkalium, weil vorausgesetzt wird, dass 1 Atom Jod in Freiheit gesetzt werde und das zweite Atom Jodkalium nothwendig ist, um das ausgeschiedene Jod in Lösung zu erhalten. Scheidet sich sichtbar Jod in der Flüssigkeit aus, so ist zu wenig Jodkalium vorhanden und man kann dann von derselben Lösung noch eine genügende Menge zusetzen, um das Jod zu lösen, oder auch ohne dies, weil sich das Jod beim Messen löst.

Bunsen bediente sich zur Chlordestillation des nebenstehenden Apparates (Fig. 90). Die absorbirende Flüssigkeit ist in dem umgekehrten Retörtchen enthalten. Das Ende der Destillationsröhre ist durch ein Glasventil geschlossen. Dies ist eine kleine Glaskugel mit Stiel, welche so leicht ist, dass sie schwimmt, und also immer nach oben strebt. Mit dem Stiele steckt sie in der Röhre. Es soll dadurch das Zurücksteigen der Flüssigkeit vermieden werden, was wohl nicht immer genügend stattfindet. Auch ist es schwierig, das Ventil bei voller Beweglichkeit in den Hals der Retorte zu bringen, ohne dass es herausfällt.

Fig. 90.

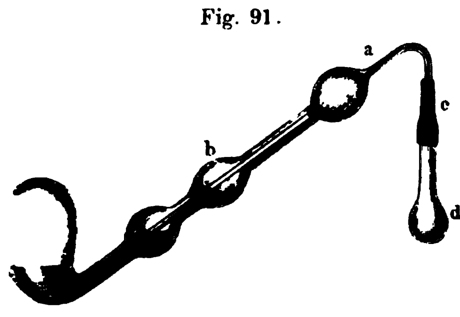


Bunsen's Chlordestillationsapparat.

Fresenius bediente sich zu demselben Zwecke des Apparates Fig. 91. In dem Hals der Retorte sind einige Kugeln aufgetrieben, um die aus dem Bauche vertriebene Flüssigkeit aufzunehmen. Ebenso ist die Leitungsröhre mit einer Kugel versehen, um beim Zurücksteigen noch Zeit genug zu haben, die Röhre herauszuziehen. Das so gefürchtete Zu-

rücksteigen findet übrigens gar nicht statt, wenn die Flamme geschützt ist und nicht durch Luftzug von dem Kölbchen abgeweht werden kann.

Fig. 91.



Fresenius' Chlordestillationsapparat.

In dem zuerst beschriebenen Apparate (Fig. 89), wird es durch rasches Herausziehen umgangen, oder man kann auch eine kleine Weingeistflamme zur Hand haben, welche man während des Ausziehens unterhält. Die kugelige Form des Kolbens ist weit geeigneter zu dieser Operation, als die sonst angewendeten Röhren, welche wegen ihres überall gleichen Durchmessers den aufsteigenden Blasen keinen Raum zum Platzen geben und ein hohes Aufsteigen der entwickelnden Flüssigkeit, sowie Anhängen des Pulvers an die Wände des Apparates bewirken.

Wenngleich die Chlordestillation mit Leichtigkeit nach der gegebenen Anleitung ausgeführt werden kann, so lässt sie sich doch in einer sehr grossen Menge von Fällen ganz umgehen und durch eine Digestion in einem hermetisch verschlossenen Glase ersetzen. So werden die chlorsauren, jod- und bromsauren, chromsauren Salze und eine Menge anderer Stoffe durch blosse Digestion mit Salzsäure und Jodkalium vollständig zersetzt, und nach dem Oeffnen des Gefässes hat man nur das ausgeschiedene Jod zu bestimmen. Man bedarf dazu Gläser von 30 bis 200 CC. Inhalt, ziemlich starken Wänden und einem sehr gut eingeschliffenen Glasstopfen. Dabei wird man wohl das letzte Einschleifen mit feinem Schmirgel gern selbst übernehmen und beim Drehen des Stopfens denselben immer etwas herausziehen, um das Schmirgelpulver zu vertheilen, damit es keine Ringe einschneide.

Das Glas wird während der Digestion in ein Gestell (Fig. 92) eingespannt, in welchem man den Stopfen fest auf das Glas schraubt. In einem hölzernen Brettchen stecken fest zwei Drähte, welche auf ihrer ganzen Länge mit einem Schraubengewinde versehen sind, um kleine und grosse Gläser darin einzuspannen. Zwei leicht laufende Schraubenmuttern pressen den Stopfen fest auf das Glas auf. Ehe man es zu Analysen gebraucht, probire man es auf seinen dichten Schluss, indem man es einspannt und ganz unter warmes Wasser versenkt. Herausdringende Luftblasen erkennt man leicht und muss dann durch besseres Einschleifen nachhelfen. In dieses Glas werden die zu untersuchenden Körper mit starker Salzsäure und einer genügenden Menge Jodkalium

Fig. 92.



Digerirflasche zur Jodentwickelung.

gebracht. Letzteres muss gelöst sein, da es sich in der Salzsäure sehr schwierig löst. Pulverige Körper bringe man zugleich mit einer Menge von Granaten hinein, um während der Digestion durch Schütteln das Pulver zu vertheilen. Man senkt das Digestionsglas ganz unter Wasser in einem kupfernen Gefässe und erwärmt dies auf einem Ofen oder einer Flamme, je nach der Natur des Körpers bis zum Kochen. Man erkennt leicht, ob sich Jod ausscheidet und ob die Körper gelöst sind. Im ersten Falle muss noch Jodkalium zugefügt werden. Nach der Digestion bringt man das Glas in kaltes Wasser, schüttelt um und nimmt den Stopfen weg. Die Flüssigkeit giesse man mit Nachspülen in eine weithalsige Flasche zur Messung, und wenn noch Jod ungelöst erscheint, so giesse man erst ab und dann neue Jodkaliumlösung hinzu, bis Alles gelöst ist. Die einzigen Fälle, wo die Digestion nicht an die Stelle der Destillation treten könnte, wären solche, wo neben der zu bestimmenden Substanz noch Eisen- oder Kupfersalze vorhanden sind, weil diese Körper aus Jodwasserstoffsäure Jod, aber nicht aus Chlorwasserstoff Chlor entwickeln. Andere Stoffe dieser Art scheint es nicht zu geben.

Die Operation der Jodbestimmung.

§. 96. Da die Jodlösung nicht die Berührung von geschwefeltem (vulcanisirtem) Kautschuk verträgt, weil sich Jodschwefel bildet und die Röhren hart werden, so muss man sie in eine Chamäleonbürette einfüllen, die entweder zum Steigen mit Blaserohr (Fig. 26, S. 18), oder zum Stehen mit Blasekugel (Fig. 28, S. 20) eingerichtet ist. Von der Jodlösung gebraucht man in der Regel kleine Mengen, um den Ueberschuss des unterschwefligsauren Natrons zurückzumessen. Man bringt sie in eine Chamäleonbürette, welche in 10tel CC. getheilt ist von 30 bis 40 CC. Inhalt. Das unterschwefligsaure Natron fülle man in eine Quetschhahnbürette von grossem Inhalt. Mit diesen beiden Flüssigkeiten werden eine grosse Menge von sehr scharfen Bestimmungen gemacht.

Körper, welche Sauerstoff aufnehmen und die Jodstärke zu entfärben im Stande sind, wie schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, unterschweflige Säure, arsenigsaure Alkalien, alkalische Zinnlösungen, werden mit Stärkelösung versetzt und dann die titrirte Jodlösung zugesetzt, bis unter öfterem Schütteln der letzte Tropfen eine blaue Farbe hervorbringt. Diese zeigt an, dass der Körper kein Jod mehr aufnehmen kann, dass also freies Jod vorhanden ist, welches die Stärke blau färbt.

Die freies Chlor, aber keine unterchlorigsaure Alkalien enthaltenden Körper werden mit überschüssigem reinen Jodkalium versetzt, bis eine braune Lösung entstanden ist. Da Jod nur in unzersetztem Jodkalium

löslich ist, so zeigt die braune Farbe, dass wenigstens ein Theil Jod gelöst ist, also alles Chlor gebunden. Wenn auch ein Theil Jod ausgeschieden ist, so schadet dies nichts, weil es sich nachher in dem durch die Operation entstehenden Jodkalium löst; gerathener ist es immer, diesen Fall ganz zu vermeiden, weil, wenn Chlor einen Augenblick im Ueberschusse ist, sich Jodsäure bilden kann. Wenn dagegen kein Jodkalium im Ueberschuss ist, so schlägt sich das Jod ganz heraus und die Flüssigkeit erscheint fast farblos. Es muss dann noch Jodkalium zugesetzt werden, allein unbequem bleibt es immer, weil das Jod sich in der durch den Versuch verdünnten Lösung immer langsamer löst. Man sorge also dafür, das Jod ganz durch Jodkalium in Lösung zu bringen.

Es ist oben schon angeführt worden, dass wegen der verschiedenen Wirkung auf Chlor und Jod nur das letzte zur Messung kommen könne. Ein anderer Grund liegt auch darin, dass Chlor die Stärke zerstört und dann selbst als gebunden erscheint, nachdem es in Salzsäure übergegangen ist. Endlich ist auch Chlor sehr flüchtig, Jod dagegen viel minder.

Alle, freien Sauerstoff enthaltenden Stoffe, welche mit Salzsäure Chlor geben, werden in der Regel mit Salzsäure destillirt und das entwickelte Chlor in Jodkalium aufgefangen. Es wird dadurch eine äquivalente Menge Jod in Freiheit gesetzt, und diese in bekannter Art gemessen. In vielen Fällen verfährt man auch so, dass man mit Salzsäure und Jodkalium digerirt und die abgekühlte Flüssigkeit unter die Bürette bringt. Die Ausführung dieser Arbeit wird unter den einzelnen Körpern beschrieben werden.

Alles bei dieser Analyse anzuwendende Jodkalium muss von jodsaurem Kali frei sein. Da meistens das Jodkalium aus Jod und Aetzkali und durch nachheriges Glühen mit Kohle dargestellt wird, so können sich Spuren von Jodsäure wegen zu geringer Hitze oder nicht inniger Mischung mit der Kohle leicht der Zersetzung entziehen. Man erkennt die Jodsäure, wenn man das Jodkalium mit reiner Salzsäure versetzt und etwas erwärmt. Es scheidet sich dann Jod aus, die Flüssigkeit wird gelb und mit Stärkelösung versetzt blau. Die Entfernung der Jodsäure wäre nun eine sehr umständliche Arbeit, wenn man sie durch Schmelzen und Umkrystallisiren entfernen wollte. Man kann dies leicht in der folgenden Art ausführen. Man bereite sich eine kleine Menge Eisenjodür aus Eisenfeile und Jod durch Digeriren mit Wasser. Nun bringe man die gesättigte Lösung des Jodkaliums in eine Kochflasche, erwärme die Flüssigkeit und setze allmälig Eisenjodür zu. Es entsteht meist von selbst ein gelber Niederschlag von Eisenoxyd. Man füge noch mehr Eisenjodür und zuletzt etwas ätzendes Kali hinzu. Wenn der gebildete Niederschlag gelb ist, so fehlt es noch an Eisenjodür; ist er aber dunkelgrün, so wird er durch längeres Erwärmen ganz schwarz, scheidet sich ab und die filtrirte Flüssigkeit ist frei von Jodsäure und ungeachtet der kleinen Menge freien Kalis zu gebrauchen, da immer bei der Destillation und Digestion Salzsäure hinzukommt. Ist aber die Menge des Aetzkalis zu bedeutend, so

nehme man sie durch zugetröpfelte Eisenjodürlösung so lange weg, bis ein eingetauchter Glasstab das rothe Lackmuspapier nur unmerklich mehr bläuet. Endlich vermeide man immer, Stärkelösung zu concentrirten stark sauren Flüssigkeiten zu bringen. Die Stärke erleidet dadurch eine Veränderung, welche sie unempfindlich gegen Jod macht. Sie nimmt eine röthliche Färbung an, die durch unterschwefligsaures Natron nicht verschwindet. Man geht dann leicht über den richtigen Punkt hinaus.

Bunsen's Methode.

§. 97. Die vorstehend beschriebene Methode fällt zum Theil mit der von Bunsen*) angegebenen zusammen. Bunsen misst Jod mit sehr verdünnter schwefliger Säure, und umgekehrt schweflige Säure mit sehr verdünnter Jodlösung. Die Grundlage der Messung ist der Gehalt von reinem Jod in einer Maasseinheit der Jodlösung. Die Messung mit Jod überhaupt war von Dupasquier zuerst angewendet worden, jedoch nur auf solche Stoffe, welche direct mit Jod gemessen werden können. Bunsen hat der Methode eine grosse Ausdehnung gegeben, indem er durch vorbereitende Operationen eine grosse Anzahl von Körpern in Aequivalente von Jod umsetzte und dann maass.

Freies Jod verwandelt schweflige Säure in Schwefelsäure, indem es 1 At. Wasser zersetzt, den Sauerstoff auf die schweflige Säure überträgt und selbst den Wasserstoff zu Jodwasserstoff aufnimmt; dagegen kann auch umgekehrt die Schwefelsäure die Jodwasserstoffsäure in schweflige Säure, Jod und Wasser zersetzen, je nach dem Grad der Concentration und der Massenwirkung:

$$SO_2 + J + HO = SO_3 + JH \text{ und } JH + SO_3 = SO_2 + J + HO.$$

Soll nur die erste Umsetzung stattfinden, so muss eine so grosse Verdünnung stattfinden, dass die schweflige Säure nur etwa 0,03 bis 0,04 von einem Procent beträgt. Dieser von Dupasquier nicht gekannte Umstand macht die ganze Methode illusorisch, wenn man zu grosse Concentration anwendet. Man muss also wegen dieser Verdünnung eine sehr grosse Menge von schwefliger Säure vorräthig haben, die nach Bunsen aus Cylindern, nach Fresenius aus hochgradigen Büretten auslaufen gelassen wird.

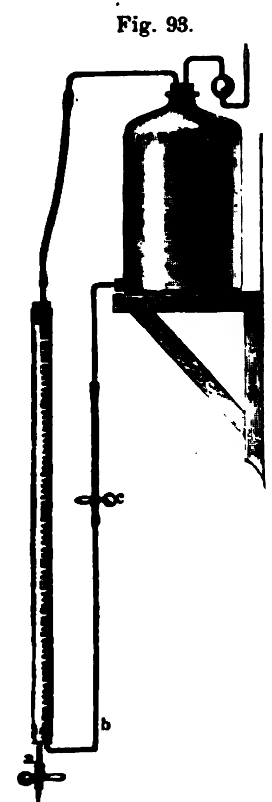
Ausser dieser Flüssigkeit besitzt man noch eine Jodlösung in Jodkalium von sehr schwachem Gehalt, um scharf messen zu können. Der Gehalt an freiem Jod wird nach einer Analyse festgestellt, oder besser durch Auflösen chemisch reinen Jods zu einem bestimmten Volum.

Schweflige Säure als Gegenstand der Analyse und Schwefelwasser-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 86, S. 265.

stoff werden allein mit der Jodlösung gemessen, was sich von Dupasquier nur durch die jetzt erforderte Verdünnung unterscheidet, in allen andern Fällen wird Jod mit schwefliger Säure gemessen. Um diese grossen Mengen schwefliger Säure leicht abmessen zu können, bedient man sich des nebenstehenden Apparates Fig. 93. Die schweflige Säure ist in der grossen Flasche enthalten und fliesst durch ein Kautschukrohr unten in die Bürette ein. Dies hat den Zweck, dass die Säure, welche leicht Sauerstoff aufnimmt, nicht an den innern Wänden der Röhre mit zu viel Luft in Berührung kommt. Die Bürette muss an 200 CC. fassen und kann von 10 zu 10 CC. getheilt sein. Alles Uebrige ist aus der Zeichnung klar.

Fig. 93.



Des Verfassers Aufbewahrung von Maassflüssigkeiten.

Alle zu untersuchenden Körper, die kein freies Jod enthalten, werden in ein Aequivalent Jod umgesetzt. Chlor und Brom ohne Weiteres durch Zumischen von Jodkalium; alle andern Körper, welche, mit Salzsäure gekocht, Chlor entwickeln, werden damit destillirt, das entwickelte Chlor in Jodkalium aufgefangen und dann das in Freiheit gesetzte Jod gemessen. Die gelbe Farbe des Jods wird mit ganzen Cylindern der schwefligen Säure weggenommen, jetzt klare Stärkelösung zugesetzt, und mit der Jodlösung die blaue Farbe hervorgebracht. Man weiss nun aus einer Probe, wie viel Jodlösung einem Cylinder schwefliger Säure entspricht (t), dann wie viel Cylinder schwefliger Säure (n) angewendet wurden, und endlich wie viel Jodlösung man zurück gebraucht hat (t_1). n Cylinder schwefliger Säure entsprechen $n\,t$ Jodlösung, davon gehen ab t_1 Jodlösung; es sind also $n\,t - t_1$ verbraucht. Kennt man nun den Gehalt (a) der Jodlösung in einer Maasseinheit (bei Bunsen Bürettengrade oder halbe CC.), so entspricht die zerstörte schweflige Säure einem Jodgehalt von $a\,(n\,t - t_1)$. Aus dieser Jodmenge wird nach Aequivalenten die Menge des andern Körpers berechnet.

Von dieser Methode unterscheidet sich die hier angenommene durch folgende Punkte:

Statt der schwefligen Säure ist das unterschwefligsaure Natron angenommen. Letzteres hat die Vorzüge, dass es sehr haltbar, selbst bei starken Verdünnungen ist, während die schweflige Säure so leicht Sauerstoff aufnimmt, dass man vom Vormittag auf den Nachmittag schon wieder den Titre nehmen muss, was zwar schnell geschehen kann, allein doch

immer eine Mühe ist und Zeit in Anspruch nimmt. Sodann ist es an keine Verdünnung gebunden, indem es bei jeder Verdünnung dieselben Resultate giebt. Und endlich kann man die Messung aus der Bürette in einer Operation vollenden, während das öftere Ausgiessen der Cylinder bei der Flüchtigkeit nnd der Oxydirbarkeit der schwefligen Säure leichter Veranlassung zu Verlusten und Fehlern giebt und in jedem Falle eine grössere Mühe ist. Der Umstand, dass das unterschwefligsaure Natron nichts durch Verdunsten verlieren und durch Aufnahme gewinnen kann, ist nicht ausser Acht zu lassen. Die erhaltenen Resultate sind eben so scharf und richtig, wie die mit schwefliger Säure erhaltenen. Statt der Chlordestillation haben wir in vielen Fällen eine Digestion in einer hermetisch verschlossenen Flasche vorgezogen, und bei vollständiger Zersetzung eben so scharfe Resultate wie durch die Destillation erhalten. Bei der Digestion ist jede Berührung organischer Körper und jeder Verlust unmöglich.

Jod, freies und gebundenes.

Namen.	Formel.	Atom-gewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. = 1 %	1 CC. zehntel-unter-schwefligs. Natron ist gleich
88. Jod	J	127	1,27 Grm.	0,0127
89. Jodkalium . .	K J	166,11	1,661	0,016611

§. 98. Das freie Jod kann man natürlich mit zehnteluntersch wefligsaurem Natron bestimmen, weil dieses auf Jod gestellt ist. Man löst die abgewogene Menge in reinem Jodkalium auf, setzt Stärke zu und nimmt die Farbe mit zehnteluntersch wefligsaurem Natron hinweg. Man rechnet einen Tropfen ab, den man an der Bürette abschätzen kann, wenn man einige CC. auströpfelt und die Anzahl der Tropfen zählt. Oder man giebt einen kleinen Ueberschuss von der zehnteluntersch wefligsauren Natronlösung und erzeugt die blaue Farbe mit Zehnteljodlösung. Zieht man die letzten CC. von den erstern ab, so bleibt der Werth des Jods in Zehntellösung ausgedrückt.

0,250 Grm. reines Jod wurden in Jodkalium gelöst und mit Stärke versetzt gemessen. Es wurden 19,7 CC. zehnteluntersch wefligsaures Natron verbraucht; diese geben 19,7 × 0,0127 = 0,2501 Grm. Jod.

0,242 Grm. Jod ebenso behandelt erhielten 19,1 CC. zehntelunter-

schwefligsaures Natron und 0,3 CC. Hundertstel Jodlösung, um die blaue Farbe herzustellen.

Die 0,3 CC. Hundertstel Lösung sind = 0,03 CC. Zehntellösung, also im Ganzen verbraucht 19,07 CC. Diese mit 0,0127 multiplicirt geben 0,242189 Grm. Jod.

Die Bestimmung des Jods ist so ungemein scharf, dass man die kleinsten Mengen desselben mit der grössten Schärfe bestimmen kann. So wurden 0,0127 Grm. Jod aus einer eigens dargestellten Lösung mit einer Pipette herausgenommen. Sie erforderten 10 CC. $\frac{N}{100}$-Lösung von unterschwefligsaurem Natron. Dies giebt genau 0,0127 Grm. Jod.

Nach der vorliegenden Methode wird nur freies Jod bestimmt. Es kann jedoch auch das gebundene Jod bestimmt werden, wenn man es durch ein Verfahren in den freien Zustand versetzen kann. Zu diesem Zwecke bieten sich einzig die Eisenoxydsalze und das Eisenchlorid dar, welche durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in Eisenoxydul oder Eisenchlorür und Jod zerfallen:

$$Fe_2O_3 + JH = 2\,FeO + HO + J$$

oder

$$Fe_2Cl_3 + JH = 2\,FeCl + ClH + J.$$

Fig. 94.



Joddestillation.

Die Eisenoxydsalze verdanken diese Anwendung ihrer Eigenschaft, mit Salzsäure gekocht nicht in Chlorür und freies Chlor zu zerfallen. Alle andern Körper, welche im Stande wären, das Jod auszuscheiden, würden Chlor bilden und von diesem würde ein Theil mit übergehen und den Versuch unbrauchbar machen. Das Eisenchlorid ist etwas flüchtig, und aus diesem Grunde sind die andern Salze, namentlich der Eisenoxydammoniakalaun vorzuziehen.

Die Jodverbindung muss ein Salz sein, worin das Jod als Salzbilder und nicht als Jodsäure

vorhanden ist. Man bringt die gewogene Jodverbindung in eine kleine Kochflasche mit überschüssigem Eisenalaun und etwas Schwefelsäure und schliesst die Flasche mit einem Korke, in welchen eine gebogene Glasröhre, von mindestens 5 bis 6^{mm} Weite und ohne Einschnürung an der Spitze, passt. Der herabgehende Schenkel der Glasröhre hat eine Länge von 200^{mm} und geht mit einem luftdurchlassenden Korke in eine Probirröhre von etwa 280^{mm} Länge und 20^{mm} Weite (Fig. 94 s. v. S.).

In diese füllt man eine Lösung von Jodkalium, um das übergehende Jod zu lösen. Man senkt die verdichtende Probirröhre in einen aufrecht stehenden Glascylinder, der mit kaltem Wasser, zum Verdichten, gefüllt ist. Die Glasröhre taucht in diesem Falle nicht in die Jodkaliumlösung, wie in der Zeichnung, die für einen anderen Fall bestimmt ist, angedeutet ist, sondern sie mündet gerade abgeschnitten ohne alle Einschnürung in dem Luftraume dicht oberhalb der Jodkaliumlösung. Beim Erwärmen des Apparats füllt sich der leere Raum der Kochflasche mit violetten Dämpfen und bald geht Jod über, welches sich in schwarzen Krusten in der Röhre verdichtet. Aus diesem Grunde darf sie nicht zu eng genommen werden. Die nachfolgenden Wasserdämpfe verdrängen das Jod aus der Röhre, und dies löst sich in dem vorgeschlagenen Jodkalium. Sobald der Raum in der Kochflasche farblos erscheint, nehme man die Flamme weg und leere den Inhalt der Probirröhre in eine weithalsige Flasche. Man schlägt noch etwas Jodkalium mit Stärkelösung vor, und wiederholt die Kochung. Auf diese Weise verrathen sich die kleinsten Spuren von Jod durch die Bläuung der Stärke. Wenn nichts mehr übergeht und die kochende Flüssigkeit noch von Eisenchlorid etwas gelb gefärbt erscheint, ist alles Jod übergegangen. Man vereinigt sämmtliche Destillate, setzt Stärke zu und bestimmt das Jod in bekannter Weise. Von Eisenchlorid geht bei starkem Kochen leicht eine Spur über, welche ebenfalls in der Vorlage Jod ausscheidet, und dadurch das Resultat vergrössert. Bei Eisenalaun und Schwefelsäure geschieht dies nicht.

Von einer Jodkaliumlösung, welche im Litre 1,308 Grm. Jodkalium, also im Cubikcentimeter 1 Milligramm gebundenes Jod enthielt, wurden 10 CC. so behandelt. Es wurden auf das ausgeschiedene Jod 7,7 CC. Hundertstel unterschwefligsaures Natron verbraucht. Diese 7,7 CC. Hundertstel Flüssigkeit sind = 0,77 CC. Zehentflüssigkeit, und die mit 0,0127 multiplicirt geben 0,009779 Grm. Jod, statt 0,010 Grm., welche darin enthalten waren.

Ebenso wurde 1 CC. derselben Flüssigkeit mit Eisenalaun destillirt, und darauf 0,76 CC. Hundertstel = 0,076 Zehentflüssigkeit von unterschwefligsaurem Natron verbraucht. Dies giebt 0,0009652 Grm. Jod statt 0,001 Grm.

In der rückständigen Eisenlauge ist eine dem Jod entsprechende Menge Eisenoxydul vorhanden, welches man ebenfalls zur Bestimmung des Jods mit Chamäleon oder zehntelchromsaurem Kali benutzen kann.

Mit Kupfervitriol.

Die Bestimmung ist die umgekehrte der Kupferbestimmung. Kommt zu einem gelösten Jodmetall Kupfervitriol, so wird die Hälfte des Jods ausgeschieden und die andere Hälfte als Kupferjodür gefällt. Wird die ausgeschiedene Jodmenge mit unterschwefligsaurem Natron gemessen, so geht sie in Jodnatrium über, von dessen Jod die eine Hälfte ausgeschieden, die andere gemessen wird, und so fortschreitend wird die eine Hälfte des Jods zweimal gemessen, was ebenso viel bedeutet, als dass die ganze Menge einmal gemessen wird. Es müssen demnach die gemessenen Jodmengen dem gebundenen Jod gleich sein und 1 CC. Zehntel unterschwefligsaures Natron ist $= \frac{1}{10000}$ Atom Jodmetall.

0,5 Grm. Jodkalium mit überschüssigem Kupfervitriol gefällt und mit Stärkelösung versetzt, bis zum Verschwinden der Einfallstelle mit Zehntel unterschwefligsaurem Natron austitrirt, erforderten 29,8 CC. = 0,495 Grm. Jodkalium statt 0,5 Grm. Ein andermal 0,494 Grm. Was Genauigkeit betrifft, so kann die Methode nicht mit der Ausscheidung durch Eisenchlorid verglichen werden. Sie giebt leicht zu wenig.

Bestimmung des Jods durch Oxydation. §. 99.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. unterschwefligs. Natron = 1 Pc. Substanz.	1 CC. unterschwefligs. Natron ist gleich
90. 1/6 Atom Jod .	$\frac{J}{6}$	21,166	0,21166 Gr.	0,0021166 Gr.

Die Bestimmung des gebundenen Jods, auf seine Ueberführung in Jodsäure gegründet, ist von Golfier-Besseyre*) und von Dupré**) bearbeitet worden. Die Methode ist bei beiden dieselbe, nur ist der Indicator verschieden. Dupré giebt nicht an, dass ihm die Methode von Golfier-Besseyre bekannt war.

Versetzt man eine Lösung eines Jodmetalls mit Chlor, so scheidet sich zunächst Jod aus. Vermehrt man die Mengen des Chlors noch weiter, so bildet sich JCl, das bei noch weiterem Zusatz in JCl_3 oder durch Was-

*) Schwarz, Anleitung zur Maassanalyse. 1853, S. 114.
**) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 94, S. 365.

serzersetzung in die entsprechende Jodsäure JO_5 übergeht. Alle Chlorverbindungen des Jods, welche weniger Chlor als diese letztere enthalten, färben die Stärke blau, und den Schwefelkohlenstoff, das Chloroform, Benzin intensiv violett. Der Verbindung JCl_5 oder JO_5 geht diese Eigenschaft ab. Schüttelt man daher die Lösung eines Jodmetalls, der man nach und nach eine Lösung von Chlorwasser hinzufügt, mit chemisch reinem Schwefelkohlenstoff, Chloroform oder Stärke, so färben sie sich entsprechend violett oder blau. Bei fortgesetztem Chlorzusatz steigert sich die Färbung bis zu einem Maximum, nimmt dann allmälig wieder ab, bis sie endlich vollkommen verschwindet. Der Punkt des Verschwindens tritt plötzlich und mit der grössten Schärfe auf. Er bezeichnet die Gränze, wo das in der Flüssigkeit enthaltene Jod genau in JCl_5, resp. JO_5, übergegangen ist.

Die beiden Beobachter unterscheiden sich in ihrer Methode darin, dass Golfier-Besseyre Stärke als Indicator zusetzt, und mit unterchlorigsaurem Natron die blaue Farbe verschwinden macht, dagegen Dupré wendet Chloroform und Schwefelkohlenstoff an, und ein sehr verdünntes Chlorwasser. Nach den von mir angestellten Vergleichsversuchen ist das Verfahren von Dupré besser und sicherer. Wendet man Stärke in saurer Lösung an, so entsteht nachher eine gelbe Färbung der Flüssigkeit von zerstörter Stärke; wendet man Stärke in alkalischer Lösung an, so zeigt die Flüssigkeit, auch wenn ganz entfärbt ist, mehrmals ein starkes Nachbläuen und über das Ende der Operation bleibt man ungewiss. Die Resultate bleiben hinter der richtigen Zahl zurück.

Es wurde folgende Bestimmung vorgenommen.

10 CC. Jodkaliumlösung, mit 0,010 Grm. Jodkalium Gehalt, wurden mit verdünntem Chlorwasser und Chloroform geschüttelt, bis die rothe Färbung des Chloroforms verschwunden war. Es waren 85,8 CC. Chlorwasser verbraucht worden. Um zu sehen, ob ein Ueberschuss von Chlor vorhanden sei, wurde erst doppelt kohlensaures Natron und dann Jodkalium zugesetzt. In neutraler und alkalischer Lösung zersetzen sich jodsaure Salze und Jodkalium nicht. Als eine Stärkelösung zugesetzt wurde, erschien die Flüssigkeit leicht blau. Die blaue Farbe wurde mit $\frac{1}{100}$ unterschwefligsaurem Natron weggenommen und davon 1,2 CC. verbraucht.

30 CC. Chlorwasser, mit Jodkalium und Stärke versetzt, waren $= 17$ CC. $\frac{1}{100}$ unterschwefligsaures Natron; also die angewendeten 85,8 CC. Chlorwasser $= 48{,}62$ CC. $\frac{1}{100}$ Lösung. Davon gehen ab 1,2 CC., es bleiben also 47,42 CC. $\frac{1}{100}$ Lösung zu berechnen $= 4{,}742$ CC. $\frac{1}{10}$ Lösung und diese mit 0,00211 CC. multiplicirt geben 0,010036 Grm. Jod statt 0,010 Grm.

Man ersieht daraus, dass die Resultate im System ganz richtig sind. Um sich aber auch hiervon ganz unabhängig zu machen, kann man direct den Titre nehmen mit jener Jodkaliumlösung, welche 1,308 Grm. Jodkalium im Litre, also 0,001 Grm. gebundenes Jod im CC. enthält.

Von dieser Flüssigkeit pipettire man 10 oder 20 CC. in eine Stöpselflasche von 200 bis 300 CC. Inhalt und lasse anfangs, ohne das Chloroform hinzuzufügen, aus der bis 0 gefüllten Bürette das Chlorwasser hinzufliessen. Die Operation wird dadurch bedeutend beschleunigt, da sich die Substanzen vollkommen durchdringen, und nicht erst durch Schütteln in Berührung kommen. Man setze so lange Chlorwasser zu, als man auf einer Unterlage von weissem Papier noch den leisesten Stich von gelber Farbe sieht, dann setzt man Chloroform zu und schüttelt heftig. Das Chloroform reisst das Jod aus der wässrigen Flüssigkeit an sich, färbt sich leicht rosenroth und die Flüssigkeit wird farblos.

Oft ist das Chloroform noch röthlich gefärbt und wird durch heftigeres Schütteln farblos. Dies rührt von unvollkommener Durchdringung her und kann durch längeres Schütteln verhindert werden. Man erhält nun den Werth des Chlorwassers direct in Jod ausgedrückt. Gesetzt, man habe auf 0,010 Grm. Jod 85,8 CC. Chlorwasser verbraucht, so ist 1 CC. Chlorwasser $= \frac{0,010}{85,8} =$ 0,000116 Grm. Jod, wie im obigen Falle. Jede andere Anzahl CC. Chlorwasser berechnet sich nach dieser Zahl ohne Weiteres auf Jod.

Das lange Schütteln und die ohne dasselbe fehlende Durchdringung der Stoffe gab mir die Idee ein, das Chloroform ganz zu umgehen, und die Analyse in eine Restanalyse zu verwandeln.

Man bringe die gewogene Jodverbindung in eine Stöpselflasche und giesse aus einer 100 CC. Flasche oder Pipette einen Ueberschuss von Chlorwasser hinzu. An dem Verschwinden der gelben Farbe oder durch Betupfen von Stärkelösung auf einem Teller erkennt man, ob noch freies Jod vorhanden sei. Die Stärke darf nicht gebläuet werden. Jetzt setzt man doppelt kohlensaures Natron bis zur Neutralität und zuletzt Jodkalium zu. Es wird nun das überschüssige Chlor Jod ausscheiden, dagegen die gebildete Jodsäure nicht zersetzt werden. Man füge Stärke hinzu und nehme die blaue Farbe mit $\frac{1}{10}$ oder $\frac{1}{100}$ unterschwefligsaurem Natron hinweg. Mit demselben Chlorwasser, womit die obige Analyse gemacht worden, wurde nach der Restmethode der Versuch wiederholt.

10 CC. Jodkaliumlösung = 0,010 Grm. Jod erhielten 100 CC. Chlorwasser, und es wurde einmal umgeschüttelt. Alle Farbe war verschwunden.

Es wurde etwas doppeltkohlensaures Natron, Jodkalium und Stärke zugesetzt und mit $\frac{1}{100}$ unterschwefligsaurem Natron farblos titrirt. Es wurden 8,9 CC. davon verbraucht. Nach dem obigen Titre sind 100 CC.

Chlorwasser = 56,66 CC. $\frac{1}{100}$ unterschwefligsaurem Natron; davon gehen ab 8,9 CC., bleiben 47,76 CC. $\frac{1}{100}$ = 4,776 CC. Zehntellösung; und diese mit 0,0021166 multiplicirt geben 0,010108 Grm. Jod statt 0,010 Grm.

Würde man eine gleiche Menge Jod, als in dem Jodkalium enthalten war, im reinen Zustande abwägen und durch Chlornatron oxydiren, so würde man nur $^5/_6$ von der Menge gebrauchen, die zum Jodkalium erforderlich war, weil das Jod nicht auszuscheiden war. Da wir aber für freies Jod die vortrefflichsten Methoden haben, so ist es ganz ungeeignet, hier den Titre mit freiem Jod zu nehmen, abgesehen davon, dass es in den Flüssigkeiten nicht löslich ist, und also die Einwirkung sehr langsam vor sich gehen würde. Die Methode von Dupré eignet sich also vorzugsweise für kleine Mengen Jod in Jodmetallen.

Die von Dupré zur Begründung der Methode beigebrachten Controlanalysen von reinem Jodkalium grenzen an das Wunderbare. Sie sind mit so verdünnten Lösungen vorgenommen, dass Fällungen mit Palladium schon keine brauchbaren Resultate mehr gegeben haben würden. Die Differenz zwischen dem gefundenen und dem im angewandten Jodkalium enthaltenen betrug im zweiten Versuch $\frac{1}{1000}$ Milligramm, und erreichte niemals 0,2 Milligramm.

Es bedarf kaum der Erwähnung, dass bei dieser Analyse alle Oxyde, welche von Chlor oder Jod afficirt werden, vorher entfernt werden müssen. Auch organische Substanzen, wie sie in jodhaltigen Mutterlaugen vorzukommen pflegen, verursachen eine Ungenauigkeit in der Titrirung, die einen zu gross gefundenen Jodgehalt bedingen, weil alles von der organischen Substanz in Anspruch genommene Chlor auf Rechnung des Jods gesetzt wird. Man wendet daher nach Dupré in solchen Fällen besser statt der beschriebenen Methode die folgende an, bei der die störende Einwirkung der organischen Substanz vermieden ist. Es genügt zu diesem Zwecke, die das Jodmetall enthaltende Flüssigkeit so lange mit Chlorwasser oder Chlornatron von unbestimmtem Chlorgehalt zu versetzen, bis die Entfärbung des Schwefelkohlenstoffs oder Chloroforms bei dem Schütteln eingetreten ist.

Bei diesem Punkte ist der gesammte Jodgehalt in JCl_5 verwandelt. Setzt man jetzt Jodkalium hinzu, so werden auf 1 At. JCl_5 gerade 6 At. Jod frei. Titrirt man diese auf gewöhnliche Weise, so braucht man den gefundenen Jodgehalt nur durch 6 zu dividiren, um die zu bestimmende Jodmenge, welche in der Flüssigkeit enthalten war, zu erhalten. Zur Bestimmung des Jods eignet sich am besten die Zehntel-Lösung des unterschwefligsauren Natrons, nachdem man die Flüssigkeit stark verdünnt und mit Stärkelösung versetzt hat.

Im Ganzen scheint die Methode der Ausscheidung des Jods durch Destillation mit Eisenoxydsalzen einfacher und sicherer.

Unterschweflige Säure. §. 100.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. $\frac{1}{10}$ Jodlösung = 1 Pc. Substanz.	1 CC. $\frac{1}{10}$ Jodlösung ist gleich
91. 2 Atome unterschwefl. Säure	$2\,S_2O_2$	96	0,96	0,0096 Grm.
92. 2 Atome unterschwefligsaur. Natron	$2(S_2O_2 + NaO + 5HO)$	248	2,48	0,0248 „

Das unterschwefligsaure Salz muss in neutraler Lösung vorhanden sein. Man setzt Stärkelösung zu und dann $\frac{1}{10}$ Jodlösung, bis die blaue Farbe eben stehen bleibt. Es ist die schärfste aller maassanalytischen Bestimmungen, wie umgekehrt auch die Jodbestimmung.

Es wurden 0,248 Grm. oder $\frac{2}{1000}$ Atome des Salzes abgewogen, mit Stärke versetzt und mit $\frac{1}{10}$ Jodlösung blau titrirt. Es wurden genau 10 CC. davon verbraucht. 10 CC. Jodlösung stellen 10mal 0,0008 oder 0,008 Grm. Sauerstoff vor. Demnach nehmen 0,248 Grm. des Salzes 0,008 Sauerstoff durch Jod auf, oder 248 Grm. nehmen 8 Sauerstoff auf. Aus 2 At. unterschwefliger Säure $2\,S_2O_2$ entsteht also S_4O_5 oder Tetrathionsäure.

Es dürfen natürlich keine andere Stoffe vorhanden sein, welche die Jodstärke entfärben. Man muss sich dieses Umstandes auf anderem Wege versichern, denn die Bürette ist kein Reagenz, sondern eine Wage.

Chlor, freies. §. 101.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	1 CC. $\frac{1}{10}$ unterschwefligs. Natron ist gleich
93. Chlor	Cl	35,46	0,003546 Grm.

Bei der Oxydation der unterschwefligen Säure durch Jod erhält man eine Flüssigkeit, welche mit Barytsalzen keinen Niederschlag erzeugt, also

keine Schwefelsäure enthält. Ganz anders verhält sich Chlor. Es entsteht sogleich Schwefelsäure, welche durch Barytsalze in saurer Lösung angezeigt wird. Wenn nichts anderes dabei entsteht, so überträgt 1 At. Chlor achtmal so viel Sauerstoff an die unterschweflige Säure als 1 At. Jod; denn 2 At. unterschweflige Säure, S_4O_4, müssen noch 8 At. Sauerstoff aufnehmen, um in 4 At. Schwefelsäure ($S_4O_{12} = 4SO_3$) überzugehen, während sie nur 1 At. Sauerstoff aufnehmen, um in Tetrathionsäure (S_4O_5) überzugehen.

Fig. 95.

Pipette mit Saugröhre für Chlorwasser.

Fügt man dagegen dem freien Chlor eine überschüssige Menge Jodkalium zu, so verdrängt es daraus eine äquivalente Menge Jod, und diese kann nun mit unterschwefligsaurem Natron gemessen werden. Die Flüssigkeit enthält alsdann keine Schwefelsäure.

10 CC. Chlorwasser wurden aus einer Pipette in Jodkaliumlösung einlaufen gelassen und bis zum Verschwinden der gelben Farbe mit unterschwefligsaurem Natron versetzt. Es wurden 14,8 CC. davon gebraucht.

Zum Vergleich wurden 15 CC. Arseniklösung in ein Glas gebracht, und 10 CC. Chlorwasser dazu gelassen, dann Stärkelösung zugesetzt und mit Jodlösung blau titrirt. Es wurden 0,2 CC. Zehent-Jodlösung gebraucht. Es sind also ebenfalls 14,8 CC. Arseniklösung verbraucht worden.

Lässt man das Chlorwasser erst in kohlensaures Natron laufen und setzt dann Jodkalium zu, so gebraucht man viel weniger unterschwefligsaures Natron. Es muss also reines neutrales Jodkalium und reines unterschwefligsaures Natron angewendet werden.

Es scheint sich dies daraus zu erklären, dass durch die Einwirkung von Alkalien Chlorsäure gebildet wird, die sich bei Gegenwart verdünnter Säure langsam und in alkalischer Lösung gar nicht zersetzt.

Zum Ansaugen des Chlorwassers bedient man sich einer Pipette, welche mit einem kalk- und glaubersalzhaltigen Röhrchen versehen ist, auf dessen Verbindung mit der Pipette die elastische Klemme sitzt (Fig. 95).

---

§. 102. Brom, freies.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	1 CC. 1/10 unterschwefligs. Natron ist gleich
94. Brom	Br	80	0,008 Grm.

Das Brom bildet mit dem unterschwefligsauren Natron Schwefelsäure wie das Chlor. Es kann also nicht ohne Vermittlung von Jodkalium gemessen werden. Die Erscheinung ist wie bei Jod allein.

Jod und Brom, gebunden. §. 103.

1 CC. 1/10 unterschwefligsaures Natron = 0,004 Grm. Brom.

Diese von Reimann*) im Laboratorium von Bunsen ausgeführte Analyse schliesst sich an die Jodbestimmung von Dupré, die wir oben beschrieben haben.

Versetzt man eine Lösung eines Gemenges von Jodkalium und Bromkalium unter beständigem Schütteln nach und nach mit Chlorwasser von einem bestimmten Chlorgehalt, nachdem man so viel reines Chloroform zugesetzt hat, dass ein haselnussgrosser Tropfen zum Schütteln ungelöst bleibt, so nimmt das Chloroform eine blaue, bei grosser Verdünnung rosenrothe Färbung an, welche bei fortgesetztem Zusatz von Chlorwasser und stetem Umschütteln in dem Augenblick völlig wieder verschwindet, wo auf 1 At. des in der Lösung befindlichen Jodmetalls 6 At. Chlor zugesetzt sind. Ist ausser Jodmetall noch Brommetall vorhanden, so tritt bei weiterem Zusatz von Chlorwasser eine neue Reaction ein, indem das Chloroform nun gelb, dann orange, darauf wieder gelb und endlich, wo auf 1 At. Brom 2 At. Chlor verbraucht sind, gelblichweiss wird; dieselbe Färbung tritt auch in der wässrigen Flüssigkeit auf, wird aber für das Auge schon lange vorher nicht mehr wahrnehmbar, ehe die Bildung des Chlorbroms erreicht ist. Um den Punkt, wo die gelblichweisse Färbung eintritt, am besten beurtheilen zu können, setzt man die Flasche auf weisses Papier. Obgleich der Farbenübergang bis zur angegebenen Reaction ein allmäliger ist, so erlangt doch ein geübtes Auge leicht die Fähigkeit, die richtige Färbung zu erkennen. Fügt man, wenn die dem Einfach-Chlorbrom entsprechende Färbung erreicht ist, noch weiter Chlorwasser hinzu, so verschwindet die Farbe des Chloroforms vollständig, sobald sich Fünffach-Chlorbrom, $BrCl_5$, gebildet hat. Die Entfärbung geschieht indess so langsam, dass sich dieser Punkt der Wahrnehmung entzieht.

Die beiden aufeinander folgenden Reactionen entsprechen daher den Zersetzungen:

$$KJ + Cl_6 = KCl + JCl_5$$
$$KBr + Cl_2 = KBr + BrCl$$

Da man 2 At. Chlor auf 1 At. Brom gebraucht, so muss das Atom des Broms in der Tabelle halbirt werden, und 1 CC. $\frac{1}{10}$ Jod oder unterschwefligsaures Natron ist = 0,004 Grm. Brom.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 115, S. 140.

Obgleich die Methode auf keinen hohen Grad von Genauigkeit Anspruch machen kann, so ist sie doch anzuwenden, wo es sich um Bestimmung kleiner Mengen von Jod und Brom handelt, wie etwa zur technischen Prüfung von Kelp, Soolenmutterlaugen und ähnlichen. In Flüssigkeiten, welche organische Substanzen enthalten, kann die Bestimmung nur dann ausgeführt werden, wenn sie zuvor mit Aetznatron eingedampft und der erhaltene Rückstand in einer Silberschale geglüht ist.

---

§. 104. Unterchlorigsaure Salze.

Die Bestimmung des Chlors in den unterchlorigsauren Salzen durch unterschwefligsaures Natron bietet eigenthümliche Schwierigkeiten. Es kann natürlich nur insofern die Rede davon sein, als das Chlor durch Jodkalium in eine äquivalente Menge Jod verwandelt ist. Aber auch dann treten Unregelmässigkeiten auf, die sich nicht anders erklären lassen, als dass diese Wechselwirkung nicht so einfach ist, sondern dass sich unter Umständen dabei Jodsäure bildet, die sich nun nachher erst allmälig zersetzt. So wurden 10 CC. Chlorwasser in Jodkalium gelassen, Stärke zugesetzt und nun $\frac{1}{10}$ unterschwefligsaures Natron. Davon wurden 8,3 CC. verbraucht. Liess man das Chlorwasser erst in doppeltkohlensaures Natron laufen, dann Zusatz von Jodkalium, so wurden nur 6,3 CC. $\frac{1}{10}$ unterschwefligsaures Natron gebraucht. Setzte man nun Salzsäure zu, so wurde die Flüssigkeit wieder blau, und es wurden im Ganzen 7,7 CC. gebraucht.

Ein vorhandenes lange gestandenes unterchlorigsaures Natron zu 1 CC. jedesmal abgemessen, erforderte

1) mit Jodkalium allein 1 CC. $\frac{1}{100}$ unterschwefligsaures Natron,
2) zu 1) Säure, im Ganzen 4,4 CC. $\frac{1}{100}$ unterschwefligsaures Natron,
3) erst Salzsäure, dann Jodkalium gab die Zahlen 4,4; 11; 41,2 und 51,2,

je nachdem man mehr Salzsäure zusetzte und länger damit wartete. Es ist klar, dass in allen letzten Fällen eine bedeutende Menge chlorsaures Natron zur Wirkung kam.

Von einer frisch bereiteten Chlorkalklösung wurde jedesmal 1 CC. abgemessen.

1) mit Jodkalium allein . . . 3,7 CC. $\frac{1}{100}$ unterschwefligs. Natron,
dann Säure zugesetzt, noch 22 CC.
also im Ganzen . . . . 25,7 CC.

2) erst Salzsäure, dann Jodkalium 29,5 CC. $\frac{1}{100}$ unterschwefligs. Natron,
3) mit doppelt-kohlens. Natron 21,2 CC.
4) mit Aetznatron, Jodkalium
und wieder Säure . . . . 10,6 CC.

Es ist also auch hier Chlorsäure zersetzt worden, weil die mit freier Säure behandelten Proben immer am meisten gegeben haben. Man sieht hieraus wie fehlerhaft es ist, Chlorgas in Aetzkali aufzufangen und es nachher zu bestimmen, weil dabei jedesmal Chlorsäure gebildet wird, die sich nachher in alkalischer Lösung gar nicht, in saurer langsam zersetzt, also Zahlen geben muss, die von mannigfachen Umständen abhängen.

Wenn man Chlorgas in essigsaures Natron leitet, so entsteht auch ein Bleichsalz. Es war dies geschehen, um wo möglich eine von Chlorsäure freie Flüssigkeit zu erhalten.

10 CC. dieser Lösung mit arsenigsaurem Natron in alkalischer Lösung behandelt, waren in zwei Versuchen jedesmal = 8,1 CC. $\frac{1}{10}$ arsenigsaurem Natron.

Dieselbe Menge ohne Natron, sondern mit Jodkalium behandelt, erforderte 26,4 CC. $\frac{1}{10}$ unterschwefligsaures Natron, wurde nach Zusatz von Salzsäure wieder blau, und erforderte noch 3 CC.

So dass es sich um Zahlen handelt, welche fast wie 1 zu 4 stehen. Es muss also auch hier Chlorsäure gebildet gewesen sein.

Die Anwesenheit freier Säure bei Titrirung von Bleichsalzen ist also zu vermeiden, weil man in der Lage ist, Chlorsäure mitzubestimmen. Alle diese Unsicherheiten finden nicht statt bei Anwendung des arsenigsauren Natrons, wobei das Chlor nur auf das arsenigsaure Natron in alkalischer Lösung wirkt, und zugleich dadurch gemessen wird, sogar ohne Anwendung von Jodlösung. Wenn man dagegen Chlorwasser in kohlensaures Natron fliessen lässt, dann Jodkalium zusetzt, nun das freie Jod mit arsenigsaurem Natron messen will, so treten die Anomalien in ganz gleicher Weise wie hier ein. Es ist nur zu bemerken, dass wir dann bei dem arsenigsauren Natron einen ganz ungewöhnlichen Gang eingeschlagen, der dabei nicht vorkommen kann, der dagegen beim unterschwefligsauren Natron unvermeidlich ist. Es geschieht nur ungern, dass ich die eigentliche Chlorometrie der Bleichsalze dieser schönen Methode entziehen muss, trotz der gewichtigen Empfehlung des Herrn Dr. Rud. Wagner *).

*) Dinglers polyt. Journal Bd. 154, S. 146.

§. 105.

Cyan in Verbindungen.

Namen.	Formel.	Atom-gewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. $\frac{1}{10}$ Jodlösung = 1 Pc. Substanz.	1 CC. $\frac{1}{10}$ Jodlösung ist gleich
95. ½ At. Cyan . .	$\frac{C_2N}{2}$	13	0,13 Gr.	0,0013 Gr.
96. ½ At. Cyankalium	$\frac{C_2N + K}{2}$	32,555	0,3255 „	0,0032555 „

Die hier zu beschreibende Bestimmung des Cyans in Verbindungen ist von Fordos und Gelis angegeben worden. Sie beruht darauf, dass Jodlösung von Cyankalium entfärbt wird, indem Jodkalium und Jodcyan nach folgendem Schema gebildet werden:

$$CyK + 2J = JK + JCy.$$

Es werden demnach 2 At. Jod auf 1 At. Cyan verbraucht, und wendet man Zehntel-Jodlösung (12,688 Grm. Jod im Litre) an, so stellt jedes Cubikcentimeter Zehntel-Jodlösung die Hälfte von $\frac{1}{10000}$ At. Cyan oder einer Cyanverbindung dar. Hat man eine unbekannte Jodlösung, so stellt man ihren Werth fest, indem man sie gegen zehntel-unterschwefligsaures Natron abmisst, und nun die gebrauchten Cubikcentimeter Jodlösung, nach dem so gefundenen Titre auf Zehntel-Normallösung reducirt.

Die Erscheinung, welche das Ende der Operation anzeigt, besteht darin, dass die gelbe Farbe des Jods nicht mehr verschwindet, sondern dass sich ein leichter Stich ins Gelbe in der farblosen Flüssigkeit zeigt. Die Verfasser verbieten ausdrücklich die Anwendung von Kleister und die Hervorrufung der blauen Farbe der Jodstärke, indem dies nur ungenaue Angaben liefern würde. Obgleich hiervon eigentlich kein Grund einzusehen war, so haben mich Versuche doch belehrt, dass dem wirklich so ist.

Da in dem käuflichen Cyankalium noch andere Stoffe vorhanden sein können, welche auf die Jodlösung entfärbend wirken, so müssen diese Nebenwirkungen erst beseitigt werden, ehe man zur Messung des Cyans mit Jodlösung gehen kann. Es können im Cyankalium Aetzkali, einfach-kohlensaures Kali und Schwefelkalium vorhanden sein. Die Verfasser beseitigen die Wirkung dieser Stoffe, indem sie der Lösung kohlensaures Wasser (oder, wie sie sagen, Selterswasser) zusetzen, wodurch diese Substanzen in Bicarbonate verwandelt werden.

Sie lassen 5 Grm. Cyankalium zu 500 CC. lösen, nehmen davon 50 CC., welche $^1/_2$ Grm. rohes Cyankalium enthalten, verdünnen es in einer geräumigen Flasche mit $1^1/_2$ Litre Wasser, setzen $^1/_{10}$ Litre kohlensaures Wasser zu. Dass sie hierbei eine besondere Jodlösung vorschreiben, versteht sich von selbst. Wir machen jedoch davon keinen Gebrauch, da uns unser System erlaubt, jede beliebige Jodlösung auf das Atomverhältniss zu reduciren.

Von einem käuflichen Cyankalium wurden zur Prüfung der Methode 5 Grm. zu 500 CC. gelöst, und davon jedesmal 5 CC. mit einer Pipette herausgezogen.

1) 5 CC. der Lösung, ohne Stärkezusatz und ohne Kohlensäure erforderten 1) 18,2 CC., 2) 18,2 CC. Jodlösung.
(Titre: 10 CC. $\frac{1}{10}$ unterschweflig. Natron = 23,8 CC. Jodlösung).
2) 5 CC. mit Stärke ohne Kohlensäure 17,6 CC. Jodlösung.
3) 5 CC. ohne Stärke, mit Kohlensäure geschüttelt, 18 CC. Jodlösung.
4) 5 CC. mit Stärke und mit Kohlensäure 9,3 CC. Jodlösung.
5) 5 CC. mit Essigsäure übersättigt und mit Stärke versetzt. Der erste Tropfen Jodlösung machte blau.
6) 5 CC. mit Essigsäure ohne Stärke bis zur gelblichen Farbe 1,8 CC. Jod.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass die blaue Farbe der Jodstärke nicht gleichen Schritt hält mit der gelben Färbung durch reines Jod. Aus 1) und 3) geht hervor, dass die Sättigung mit Kohlensäure im Erscheinen der gelben Farbe nur einen Unterschied von 0,2 CC. Jodlösung machte; während 1) und 4) verglichen einen Unterschied von 8,9 CC. zeigen, und endlich zeigen die mit freier Säure übersättigten Lösungen die blaue Farbe sogleich, die gelbe nach geringem Zusatze von Jodlösung.

Wenn nun auch die blaue Farbe als die mehr sichtbare Erscheinung immer etwas früher eintreten muss, so ist der Unterschied von 1) und 4) doch zu gross, um dies der grösseren Sichtbarkeit allein zuzuschreiben; und man muss zu der Annahme gelangen, dass das Jodcyan unter dem Einflusse von Säuren leichter die Stärkelösung färbt, als freies Jod für sich selbst sichtbar wird.

Vergleichen wir nun die absoluten Resultate mit jenen der Silbermethode.

5 CC. Cyankaliumlösung gebrauchten nach Nr. 4 obiger Versuche 18 CC. Jodlösung, welche auf $\frac{1}{10}$ Arseniklösung reducirt = 7,563 CC. $\frac{1}{10}$ Arseniklösung sind. Da nun jedes Cubikcentimeter Zehntellösung = 0,003255 Grm. Cyankalium ist, so entsprechen den 7,563 CC.

0,02462 Grm. reines Cyankalium, welche in 0,050 Grm. rohen Cyankaliums enthalten sind, oder 49,2 Proc.

20 CC. der Cyankaliumlösung, welche 0,200 Grm. rohes Cyankalium enthalten, forderten nach Liebig's Methode 7,5 CC. $\frac{1}{10}$ Silberlösung. Diese entsprechen nach den dem Capitel vorgesetzten Zahlen 0,09915 Grm. reinem Cyankalium, welche in 0,2 Grm. enthalten sind. Dies giebt 49,57 Proc. Es sind demnach die Resultate der beiden Methoden übereinstimmend, und es kann auch die Bestimmung des Cyans mit Jodlösung als eine zu richtigen Resultaten führende angesehen werden.

---

§. 106.

Schweflige Säure.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	1 CC. $\frac{1}{10}$ Jodlösung.
97. Schwefl. Säure	SO_2	32	0,0032

Die schweflige Säure zersetzt sich mit Jodlösung in sehr verdünnten Auflösungen nach der Formel

$$SO_2 + HO + J = SO_3 + JH.$$

Diese Zersetzung findet vollständig statt, wenn die schweflige Säure so verdünnt ist, dass sie nach Bunsen nur vierhundertstel Procent der Flüssigkeit ausmacht. Umgekehrt zerfällt auch wieder Schwefelsäure und Jodwasserstoff in schweflige Säure und Jod, bei stärkerer Concentration und bei vorwaltender Säure. Die Massenwirkung der Säure, welche sich bildet, wird durch die grosse Verdünnung aufgehoben. Bei nicht genügender Verdünnung bleibt die Wechselwirkung auf einer gewissen Stufe stehen, ohne ans Ende geführt zu werden.

Die Verdünnung der schwefligen Säure muss mit ausgekochtem und verschlossen erkaltetem Wasser geschehen, weil durch den absorbirten Sauerstoff ein Theil der schwefligen Säure oxydirt wird. Ob man der Bedingung der Verdünnung genüge gethan, erkennt man aus der Analyse selbst. 100 CC. der verdünnten schwefligen Säure sollen höchstens 0,04 Grm. SO_2 enthalten; nun stellt aber 1 CC. Zehntel-Jodlösung 0,0032 schweflige Säure dar, folglich sind $\frac{0,04}{0,0032} = 12,5$ CC.

Es sollen also auf 100 CC. der zu untersuchenden Flüssigkeit nicht mehr als 12,5 CC. Zehntel-Jodlösung verbraucht werden.

Die zu untersuchende Flüssigkeit wird mit Stärkelösung versetzt, und dann mit Zehntel- oder Hundertstel-Jodlösung blau titrirt. Der Farbenwechsel ist sehr scharf, und die Hundertstel-Jodlösung giebt noch sehr scharfe Reactionen. Hat man die vorgeschriebene Verdünnung erreicht, so wird nach dem Eintreten der blauen Farbe diese durch einen Zusatz von doppelt-kohlensaurem Natron nicht mehr weggenommen. Die schweflige Säure giebt dann gebunden oder frei dieselben Zahlen.

Bekanntlich hat Bunsen*) seine volumetrische Methode von sehr allgemeiner Anwendung auf diese Reaction gegründet. Es wird jedoch das ausgeschiedene Jod durch unterschwefligsaures Natron ebenso sicher und viel leichter bestimmt.

Schwefelwasserstoff (Sulfhydrometrie).

1 CC. Zehntel-Jodlösung = 0,0017 Grm. Schwefelwasserstoff. §. 107.

Die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs durch eine titrirte Jodlösung mittelst der Stärkereaction ist zuerst von Dupasquier angewendet worden. Nachher hat sich Bunsen derselben Methode bedient, indem er nur den Titre der Jodlösung durch Analyse statt durch Abwägung bestimmte.

Schwefelwasserstoff wird durch Jod in ausgeschiedenen Schwefel und Jodwasserstoff verwandelt:

$$SH + J = JH + S.$$

Diese Zersetzung geht, wie wir glauben, glatt auf. Insbesondere ist zu bemerken, dass sich keine Schwefelsäure bildet. Rose**) sagt darüber bei Gelegenheit, als er die Bildung von Schwefelsäure bei Zersetzung der jodsauren Salze durch Schwefelwasserstoff entdeckte: „Eine Mengung von freiem Jod mit Wasser wird bekanntlich durch Schwefelwasserstoffgas in Jodwasserstoffsäure unter Schwefelabsatz verwandelt, ohne dass sich dabei Schwefelsäure erzeugt. Wird indessen jene Mengung erhitzt, während Schwefelwasserstoffgas durch sie geleitet wird, so bildet sich eine geringe Menge Schwefelsäure.“

Der letzte Fall kann natürlich hier nicht vorkommen.

Aus diesem Grunde müsste voraussichtlich eine grosse Verdünnung des Schwefelwasserstoffs durch Wasser nicht angezeigt sein, wie bei der schwefligen Säure, wo sich Schwefelsäure bilden und der Conflict von Jodwasserstoff mit Schwefelsäure eintreten muss. Bunsen sagt in seinem mehrfach gerühmten Aufsatz***), wo er erwähnt, dass die schweflige Säure nur in starker Verdünnung richtig könne gemessen werden, „man

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 86, S. 265. — **) Poggendorff, Annal. Bd. 47, S. 163. — ***) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 86, S. 278.

kann noch hinzufügen auch Schwefelwasserstoff." Dieser Ausdruck scheint eher eine Ansicht als eine Erfahrung auszudrücken, so wie denn auch in demselben Abschnitte 7 keine Bestimmungen von Schwefelwasserstoff vorkommen.

Da der gebildete Jodwasserstoff mit dem ausgeschiedenen Schwefel in keine Wechselwirkung treten kann, so ist die Nothwendigkeit einer Verdünnung vorab nicht einzusehen. Der Versuch zeigt jedoch, dass bei Anwendung concentrirter Flüssigkeiten eine rothe Färbung der Stärke eintritt, welche ungewöhnlich ist, und dass erst bei stärkerer Verdünnung die charakteristische schön blaue Farbe der Jodstärke hervortritt. Das Gleiche findet statt, wenn man vor dem Zulassen der Jodlösung eine kleine Menge gepulvertes doppelt kohlensaures Natron zugesetzt hat.

Zum Verdünnen des Schwefelwasserstoffwassers darf man jedoch nur ausgekochtes Wasser anwenden, welches verschlossen erkaltete.

Wenn die Jodlösung zu verdünntem, mit Stärkelösung versetztem Schwefelwasserstoffwasser gelangt, so entsteht an der Stelle des Einfliessens die blaue Farbe der Jodstärke, welche durch Vermischen wieder verschwindet. Die Flüssigkeit trübt sich von ausgeschiedenem weissen Schwefel. Zuletzt lässt man nur tropfenweise zufliessen, bis die blaue Farbe stehen bleibt. Man liest jetzt ab. Mit der Zeit verschwindet die blaue Farbe wieder, wahrscheinlich durch eine Wirkung des ausgeschiedenen Schwefels auf das freie Jod. Misst man kurz hintereinander gleiche Mengen desselben Schwefelwasserstoffwassers und beobachtet nicht dieselbe Verdünnung und dieselbe Art des Vermischens, so erhält man Differenzen, welche in der Methode selbst liegen.

So erforderten 20 CC. Schwefelwasserstoffwasser ohne Verdünnung 8,6 CC. Jodlösung; als dieselbe Menge mit Wasser verdünnt wurde, 9,4 CC. und als vorher etwas doppelt kohlensaures Natron zugesetzt war, 9,6 CC.

Ein andermal wurden auf 20 CC. desselben Wassers allein 8,8 CC., nach starker Verdünnung 9,4, nach Zusatz von doppelt kohlensaurem Natron 9,8 CC. Jodlösung gebraucht. Diese Differenzen deuten an, dass die Zersetzung nicht immer genau in derselben Weise verlaufe und dass möglicherweise Fehler in der Methode liegen.

Unter der gewöhnlichen Annahme der regelmässigen Zersetzung werden die verbrauchten CC. Zehntel-Jodlösung mit 0,0017 multiplicirt. Eine Controle der Methode kann durch Hinzuziehung einer andern unzweifelhaft feststehenden Zersetzung gegeben werden, da man das Gewicht des Schwefelwasserstoffs direct nicht feststellen kann, sondern nur durch Zersetzungsproducte und Wägung oder Messung derselben. Eine solche Zersetzung bietet uns die normale Lösung der arsenigen Säure dar, wie wir unter diesem Körper sehen werden.

Arsenige Säure
($AsO_3 = 99$).

1 CC. Zehnteljodlösung = 0,00495 Grm. arseniger Säure.

§. 108. Die arsenige Säure in einer Lösung von überschüssigem einfach kohlensaurem Natron wird von freiem Jod in Arseniksäure umgewandelt:

$$AsO_3 + 2J + 2HO = AsO_5 + 2JH.$$

In saurer Lösung geht diese Zersetzung nur theilweise vor sich.

Man löst die feingepulverte Substanz in reinem einfach kohlensauren Natron durch Kochen auf, verdünnt, setzt Stärke zu und titrirt mit Zehntel-Jodlösung auf Blau. Die CC. mit obiger Zahl multiplicirt geben die arsenige Säure in Grammen. Man kann auch den Titre mit reiner arseniger Säure nehmen, die sich leicht darstellen lässt. In diesem Falle gehört die Analyse in den nächstfolgenden Abschnitt.

Antimonoxyd
§. 109.

(SbO_3).

Namen.	Formel.	Atom-gewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Zehntel-Jodlösung = 1 Pc. Substanz.	1 CC. Zehntel-Jodlösung ist gleich
98. ½ At. Antimon	$\frac{Sb}{2}$	61	0,61 Grm.	0,0061
99. ½ At. Antimonoxyd.	$\frac{SbO_3}{2}$	73	0,73	0,0073

Das Antimonoxyd verhält sich in alkalischer Lösung ganz wie die arsenige Säure. Die Jodstärke wird davon mit grosser Energie entfärbt. Es kann ebenfalls mit Hülfe weinsteinsaurer Salze in alkalische Lösung übergeführt werden.

Nehmen wir das Atomgewicht des Antimons nach den neuesten Bestimmungen von Dexter und Dumas zu 122, so hat der krystallisirte Brechweinstein als das reinste leicht darzustellende Antimonoxydsalz die Zusammensetzung:

KO	47,11
SbO_3	146
C_8	48
H_2	2
O_8	64
$3HO$	27
	334,11

und der Antimonoxydgehalt wäre $\frac{146 . 100}{334,11} = 43,69$ Procent.

Da das Antimonoxyd, SbO_3, auch antimonige Säure genannt, wie die arsenige Säure 2 At. Sauerstoff aufnimmt, um in Antimonsäure, SbO_5, überzugehen, so kommt auch davon nur $^1/_2$ Atom in den Zahlen der Rubrik vor.

0,2 Grm. krystallisirter Brechweinstein erforderten genau 12 CC. Zehntel-Jodlösung. Dies giebt 0,0876 Grm. Antimonoxyd = 43,8 Procent; ein andermal 12,05 CC. = 43,81 Procent Oxyd.

Es ist unter allen Umständen erforderlich, dass sich das Antimonoxyd in einer durch kohlensaures Alkali etwas übersättigten Lösung befinde. Brechweinstein löst sich ohne Fällung im kohlensauren Natron, weil er schon Weinsteinsäure enthält. Alle andere Antimonoxydsalze können durch einen Zusatz von *Tartarus natronatus* in Lösung gebracht werden.

Wie die übrigen Antimonverbindungen, wie Schwefelantimon und Antimonsäure in äquivalente Mengen Oxyd umgewandelt werden können, ist eine von der Bestimmung des Oxyds ganz unabhängige Frage. So kann man z. B. Schwefelantimon in Salzsäure lösen, den Schwefelwasserstoff wegkochen und dann mit *Tartarus natronatus* und kohlensaurem Natron in Lösung bringen.

Man kann auch den Brechweinstein dadurch prüfen, dass man seine Jodwirkung mit einem gleichen Gewichte reinen Brechweinsteins vergleicht. Die gewonnenen CC. geben alsdann einfach den Procentgehalt durch eine Proportion.

Antimonoxyd lässt sich nicht durch Chromsäure bestimmen, weil sich in derselben Flüssigkeit ein Oxyd (Cr_2O_3) und eine Säure (SbO_5) bilden sollen.

Zinn.

1 CC. Zehntel-Jodlösung = 0,0059 Grm. Zinn.

§. 110. Das Zinn hat ein Oxyd, SnO, und eine Säure, SnO_2. In der Ueberführung von Zinnoxydul in Zinnsäure hat man geglaubt genügende Anhaltepunkte zu finden, um das Zinn zu bestimmen. Man hat die Oxyda-

tion mit Chromsäure (Streng), mit Jodlösung und Chamäleon versucht, bei allen dreien Oxydationsmitteln aber die seltsamsten Unregelmässigkeiten beobachtet. Bei zunehmender Verdünnung wurden immer kleinere Mengen des Oxydationsmittels verbraucht. Die Ursache dieser Unregelmässigkeit hat man wesentlich in dem im Wasser enthaltenen freien Sauerstoff zu finden geglaubt, allein mit Unrecht, denn diese Unregelmässigkeiten treten ein, wenn man fortwährend mit Zinnchlorürlösung selbst verdünnt, welche doch keinen freien Sauerstoff enthalten kann. Den eigentlichen Grund hat wohl Lenssen zuerst bestimmt angegeben. Wenn durch die Oxydation eine Säure entsteht, z. B. Arseniksäure aus arseniger, so muss die Lösung neutral oder alkalisch sein, weil Anwesenheit von Alkali die Bildung von Säuren befördert; entsteht durch Oxydation ein Oxyd, wie aus Mangansäure das Manganoxydul, so muss die Flüssigkeit sauer sein. Will man z. B. Zinnoxydul in saurer Lösung mit Jod bestimmen, so entsteht Zinnsäure und Jodwasserstoffsäure oder Zinnjodid, was selbst eine Säure ist. Es wird aber die Gegenwart alkalischer Körper die Bildung von Zinnsäure befördern, während die Gegenwart saurer Körper sie vermindert, und es geht deshalb in saurer Lösung die Bildung der Zinnsäure nicht bis zu Ende. Bei den meisten dieser Zersetzungen spielen verschiedene Affinitäten zugleich, und die Reaction hört auf, wenn die entgegenstehenden Affinitäten sich gerade das Gleichgewicht halten. Bei den guten und brauchbaren Methoden ist eine Reihe der Affinitäten so vorwaltend, dass die Zersetzung jedesmal bis zu Ende geht. Als Beispiele gelten: Uebermangansäure gegen Eisenoxydul, wo Manganoxydul und Eisenoxyd entstehen, zwei basische Körper, welche freie Säure verlangen; oder Chromsäure gegen Eisenoxydul mit demselben Grunde; ferner arsenigsaures Natron und Jod, wobei Arseniksäure und Jodwasserstoffsäure entstehen, zwei Körper, die die Gegenwart von Alkali verlangen, um sich bis zu Ende zu bilden. Diese Vorbetrachtung war nothwendig, um das Weglassen des in der früheren Auflage vorhandenen grossen Capitels „Chromsaures Kali gegen Zinnchlorür" zu erklären.

Die Zinnbestimmung durch Jod legt aber alle ihre Fehler ab, wenn sie in einer alkalischen Lösung geschieht. E. Lenssen*) wurde auf ganz theoretischem Wege zu dieser Methode geführt. Das Zinnchlorür ist in einfach- und doppelt-kohlensaurem Natron löslich, wenn eine genügende Menge eines weinsteinsauren Salzes vorhanden ist. Als solches wendet man am besten den Natronweinstein (*Tartarus natronatus*) an.

Man kann sich einer Auflösung bedienen, worin etwa 1 Theil *Tartarus natronatus* mit 3 Theilen wasserfreien kohlensauren Natrons gelöst sind. Auch kann man eine kleine Menge Natronweinstein in der Zinnlösung auflösen, und dann mit kohlensaurem Natron übersättigen. Sollte sich eine Trübung zeigen, so fügt man grössere Mengen der gemischten Flüssigkeit hinzu, und sobald sich alles gelöst hat, ist die Flüssigkeit zur

*) Journ. f. prakt. Chemie [6] Bd. 78, S. 193.

Bestimmung fertig. Man fügt Stärkelösung hinzu und Zehntel-Jodlösung bis die blaue Farbe eintritt. Die Zahlen sind ganz übereinstimmend, man mag mit Wasser verdünnen oder nicht.

Um sich gegen jede Unrichtigkeit der Atomgewichte zu sichern, kann man in gleicher Weise den Titre mit reinem Zinn nehmen. Ein solches hat man entweder in dem reinen Bancazinn, oder man stellt es aus Zinnchlorür (Zinnsalz) durch Auflösen in Salzsäure, Filtriren und Ausfällen mit reinem Zink her. Das Zinn löst sich in starker Salzsäure mit Wasserstoffentwicklung. Allein diese Operation nimmt viele Zeit in Anspruch. Um das käufliche Bancazinn in eine passendere Form zu bringen, schmilzt man es in einem Tiegel und giesst es hoch herab in bewegtes kaltes Wasser. Es vertheilt sich dann in eine Menge kleiner unregelmässiger dünner Plättchen, die getrocknet ganz glänzend bleiben. Die Auflösung wird sehr beschleunigt, wenn man metallisches Platin mit dem Zinn in Berührung bringt, oder am besten, man legt das abgewogene Zinn (0,2 bis 0,4 Grm.) in einen Platintiegel, setzt starke reine Salzsäure hinzu, bedeckt mit einem Uhrglase und stellt den Tiegel in ein Sand- oder Wasserbad. Es löst sich alsdann das Zinn ohne alle Mühe vollständig sogar in der Kälte auf. Die Lösung wird in oben beschriebener Weise alkalisch gemacht und mit Zehntel-Jodlösung titrirt. Den Titre bemerkt man auf der Etiquette. Die Methode giebt genaue Resultate.

Die Wechselwirkung zwischen Zinnchlorür und Eisenoxydsalzen schien eine Zeit lang sich zur Bestimmung des Zinns zu eignen, bis eine genauere Prüfung zeigte, dass dabei dieselben Unregelmässigkeiten, wie zwischen Chromsäure und Zinn stattfänden. Wenn nämlich Zinnchlorür das Eisenchlorid vollkommen zersetzte, so hätte man in der nachherigen Bestimmung des Eisenoxyduls durch Chamäleon oder chromsaures Kali ein Maass des Zinnchlorürs.

In concentrirten Lösungen von Zinnchlorür, denen man ein Körnchen Schwefelcyankalium zusetzt, wird die rothe Farbe der Reaction mit Eisenchlorid sehr bald zerstört und die Flüssigkeit wird farblos, ein Beweis, dass das Eisenchlorid vollkommen zersetzt ist. Gegen Ende der Operation bleibt die rothe Farbe stehen. Es fragt sich nun, ob noch Zinnchlorür vorhanden ist. Man findet dies, wenn man die Flüssigkeit verdünnt, Stärke zusetzt und dann Jodlösung hinzugiebt. Ist noch Zinnchlorür vorhanden, so tritt die blaue Farbe nicht sogleich ein, dagegen wohl, wenn kein Zinnchlorür mehr dagewesen ist.

Der Versuch zeigte, dass in concentrirten stark sauren Lösungen die Zersetzung so vollständig war, dass nur 1 oder 2 Tropfen Jodlösung die blaue Farbe hervorbrachten. In vorläufig sehr verdünnter Zinnlösung blieb aber neben der rothen Farbe des Schwefelcyaneisens so viel Zinnchlorür über, dass nun über 10 CC. Jodlösung angewandt werden mussten. Bringt man in grosser Verdünnung Zinnchlorür und Eisenchlorid zusammen, so kann man mit dieser Flüssigkeit beide Reactionen, das Verschwinden der Jodstärkefarbe und die Röthung durch Schwefelcyan-

kalium zeigen. Sie können also unter Umständen neben einander ohne Zersetzung bestehen, und die Methode ist nicht zu gebrauchen.

Um die Richtigkeit der Lenssen'schen Methode zu prüfen, wurden 0,2 Grm. reines aus Zinnchlorür durch Zink gefälltes Zinn in einem Platintiegel gelöst, mit weinsaurem Kali-Natron und kohlensaurem Natron alkalisch gemacht und dann mit Zehntel-Jodlösung ausgemessen. Es wurden 33,5 CC. verbraucht. Diese mit 0,0059 multiplicirt geben 0,19765 Grm. Zinn statt 0,2 Grm., also sehr nahezu dieselbe Zahl und es stellt sich als sehr günstig heraus, dass die Zahlen im System richtig sind, während nach der Streng'schen Methode ein viel zu hohes Atomgewicht des Zinns herauskam.

Ferridcyankalium. §. 111.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. zehntelunterschwefligs. Natron = 1 Pc. Substanz.	1 CC. zehntelunterschwefligs. Natron ist gleich
100. Ferridcyankalium . . .	$3KC_2N + Fe_2 + 3C_2N$	329,33	3,293 Grm.	0,032933 Gr.

Ferridcyankalium und Jodkalium zersetzen sich einander nicht. Bringt man aber zu einer concentrirten Lösung beider Salze freie Salzsäure, so entsteht Ferrocyanwasserstoffsäure und freies Jod scheidet sich ab. Dies Verhalten ist von Ernst Lenssen *) zur Grundlage einer Bestimmung gemacht worden.

Es hat sich jedoch bei genauer Prüfung gezeigt, dass diese Zersetzung sehr von dem Grade der Verdünnung abhängig ist, und dass bei ungleichen Verdünnungen sehr abweichende Zahlen erhalten werden. Die Zersetzungsformeln sind:

$$1)\ 2(FeCy_3\,2K) + J = Fe_2Cy_6\,3K + JK.$$

$$2)\ Fe_2Cy_6\,3K + JK = 2(FeCy_3\,2K) + J.$$

Die Bedingungen dieser beiden Zersetzungen sind von C. Mohr in einer besondern Arbeit **) über die Einwirkung des Jodkaliums auf Kaliumeisencyanid nachgewiesen. In sehr verdünnten Lösungen kann Eisenchlorid und Ferridcyanwasserstoffsäure neben Jodwasserstoffsäure ohne Zersetzung bestehen. Es gilt also die Formel 1 für die Concentration,

---

*) Annal. d. Chemie u. Pharm. Bd. 91, S. 249. — **) Annal. d. Chemie und Pharm. Bd. 105, S. 60.

die Formel 2 für starke Verdünnungen. Ebenso kann bei Verdünnung und in der Kälte Ferrocyankalium neben freiem Jod bestehen. Durch Erwärmen geht die Zersetzung nach der entgegengesetzten Formel vor sich. Eine in der Kälte mit Jod gesättigte Ferrocyankaliumlösung bedingt durch Erwärmen eine erneuerte Jodaufnahme unter Entstehung von Ferridcyankalium. Man kann die Flüssigkeit über der Spirituslampe abdampfen und den Process bis zu einer gewissen Grenze verfolgen, wo auch in der Siedehitze Jod abgeschieden wird. Bringt man einen Tropfen dieser Lösung, bevor das letzterwähnte Stadium eingetreten ist, auf ein mit Stärkekleister bestrichenes Papier, so sieht man erst beim Erkalten die Jodstärkereaction eintreten. Eine Lösung nach der angegebenen Vorschrift dargestellt, zeigt in der Hitze die rein gelbe Farbe des Ferridcyankaliums, beim Erkalten eine braunrothe von ausgeschiedenem Jod. Dieselben Erscheinungen, welche eine Ferridcyankaliumlösung auf Jodkalium ausübt, findet man wieder, wenn man die beiden Salze in allmälig steigender Verdünnung mit concentrirter Salzsäure versetzt. An einer bestimmten Grenze angekommen, wird unter den angegebenen Bedingungen keine Jodausscheidung stattfinden. Die Erscheinung der Nachbläuung trat bei diesen Versuchen ein und nahm jede Sicherheit über die Endwirkung weg.

4 Grm. Ferridcyankalium wurden in 100 CC. Wasser gelöst und je 10 CC., enthaltend 0,4 Grm. Salz, in ein Becherglas auslaufen gelassen, und 0,5 Grm. Jodkalium, in 5 CC. Wasser gelöst, hinzugefügt. Nachdem die verdünnende Menge Wasser und wenige Tropfen concentrirter Salzsäure hinzugegeben waren, wurde die jodometrische Prüfung mit $\frac{2}{10}$ unterschwefligsaurer Natronlösung ausgeführt.

CC. Wasser.	CC. $\frac{2}{10}$ S_2O_2, NaO.	Gefundenes Gewicht $Fe_2Cy_6, 3K$.
1) —	10,2	0,3359
2) —	10,1	0,3326
3) 10	3,1	0,102
4) 20	1,5	0,0461

Wenn man aber eine gewogene Quantität Ferridcyankalium mit Jodkalium in möglichst wenig Wasser löst und Salzsäure zugiebt, so kann man die Flüssigkeit reichlich verdünnen, ohne die Fehlerquelle zu berühren, die sich bei der vorhergehenden Versuchsreihe ausgesprochen hat.

Auf dieser Reaction beruht die von Lenssen angegebene Ferridcyanbestimmung, wornach die jodometrische Prüfung nach Bunsen's

bekanntem Verfahren ausgeführt wird. Zur Controlirung dieses Verfahrens wurden 0,4 Grm. Substanz in wenig Wasser gelöst, mit Jodkalium und Salzsäure versetzt und in steigender Verdünnung das frei gewordene Jod durch die unterschwefligsaure Natronlösung ermittelt.

CC. Wasser.	CC. $\frac{2}{10}$ S_2O_2, NaO.	Grm. Salz.	Procente.
1) —	12,5	0,4116	104,1
2) 50	12,2	0,4017	100,42
3) 100	11,9	0,3919	97,97
4) 150	12	0,3952	98,8
5) 200	12,4	0,4083	102,07

Beim Vergleichen der Zahlenwerthe zeigen sich merkbare Schwankungen in den Resultaten. Meistentheils erhält man eher etwas zu viel als zu wenig. Selbst die Beleganalysen von Lenssen gaben in mehreren Proben von $1^1/_2$ bis 2 Proc. über den wahren Gehalt hinaus. Als praktisches Resultat geht daraus hervor, dass man nicht vor dem Zusatze der Salzsäure verdünnen darf.

Es liess sich jedoch aus dem Verhalten des Ferrocyanzinks zu Jod und dem des Ferridcyanzinks in salzsaurer Lösung eine Methode der Ferridcyanbestimmung ermitteln, welche von den störenden Umständen nicht berührt wird. Es tritt alsdann die Ausscheidung eines Körpers ein, welcher sich der Masseneinwirkung durch seine Cohäsion vollkommen entzieht. Da Ferrocyanzink von freiem Jod nicht angegriffen wird und Ferridcyanzink in Salzsäure etwas löslich ist, so findet bei Gegenwart von Jodkalium und Zinkvitriol der Austausch in fortschreitender Weise statt, bis alles Ferridcyanzink in Ferrocyanzink umgesetzt ist. Hieraus ergiebt sich das praktische Verfahren, wornach die gewogene Menge Substanz in einer reichlichen Menge Wasser gelöst und Jodkalium in Substanz zugegeben wird. Man setzt nun Salzsäure zu, bis die Säure entschieden vorwaltend ist, und einen Ueberschuss einer eisenfreien Zinkvitriollösung, stumpft nach einiger Zeit mit einer kaltgesättigten Lösung von zweifach kohlensaurem Natron so weit ab, dass ein mässiger Ueberschuss von letzterem Salze vorhanden ist.

Es ist nun alles Ferridcyanzink in Ferrocyanzink übergegangen und eine äquivalente Menge Jod in Freiheit gesetzt, welche auf den ausgeschiedenen Körper nicht wirkt, demnach keine Rückbildung zulässt und mit unterschwefligsaurem Natron gemessen werden kann. Man setzt demnach Stärkelösung hinzu und entfärbt mit unterschwefligsaurem Natron, oder man giebt von diesem einen kleinen Ueberschuss und geht mit Zehntel-Jodlösung rückwärts bis zur blauen Farbe.

Die vom unterschwefligsauren Natron entbläuete Flüssigkeit enthält einen rein weissen Niederschlag (Ferrocyanzink) ohne die geringste Beimischung von Gelb. Die Endreaction erscheint mit der grössten Schärfe und verschwindet nicht wieder.

Wenn man nicht anfangs mit Salzsäure ansäuert und rückwärts mit Natron abstumpft, so enthält der Niederschlag eine kleine Menge Ferridcyanzink, und die Jodbestimmung zeigt auch einen Verlust. Die Beleganalysen wiesen den hohen Grad von Genauigkeit nach, der sich nach diesem Verfahren erreichen lässt.

$Fe_2Cy_6, 3K$.	CC. $\frac{2}{10}$ S_2O_2, NaO.	Gefunden.	Procente.
1) 0,478 Grm.	14,51	0,4808	100,58
2) 0,9785 „	29,43	0,97803	99,95
3) 0,5645 „	17,22	0,5670	100,45
4) 0,182 „	5,492	0,18146	99,70
5) 0,2715 „	8,28	0,2726	100,4
			Mittel: 100,21

Es ist demnach hierdurch eine directe leicht auszuführende und sehr sichere Methode zur Bestimmung des Ferridcyankaliums gefunden.

Zink.

1 CC. zehntel-unterschwefligsaures Natron = 0,003253 Grm. Zink.

Nach Carl Mohr.

§.112. Wenn man eine verdünnte Lösung von Ferridcyankalium mit Salzsäure und Jodkalium versetzt, so findet keine Einwirkung statt und die Körper bleiben in der Form, wie sie zugesetzt worden sind. Setzt man aber unter diesen Verhältnissen eine neutrale Zinklösung zu, so entsteht Ferrocyanzink und Jod scheidet sich aus.

1) $Fe_2Cy_3 + 3CyH + JH + 4ZnO(SO_3) = 2(FeCy + 2ZnCy) + 4HO + J$.

Bei einem Ueberschuss von Zinksalz ist das ausgeschiedene Jod das Maass des Ferridcyans, und bei einem Ueberschuss von Ferridcyan sollte das ausgeschiedene Jod das Maass des Zinks sein.

2) $2(Fe_2Cy_3 + 3ZnCy) + 2JH = 3(FeCy + 2ZnCy) + (FeCy + 2CyH) + 2J$.

Die Richtigkeit der zweiten Formel wurde durch folgende Versuche bestätigt.

Reines, frischgefälltes und ausgewaschenes Ferridcyanzink wurde mit Jodkalium versetzt und nach kurzer Digestion, als das Ferrocyanzink sich in dicken Flocken zeigte, abfiltrirt. Zum Filtrat wurde Eisenchlorid gesetzt und eine intensiv blaue Färbung zeigte die Gegenwart von Ferrocyanwasserstoffsäure an.

Die vom Ferrocyanzink abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul in geringem Ueberschuss versetzt und mit kohlensaurem Natron bis zum vorwaltenden Alkali gefällt. Auf diese Weise wurden alle Ferro- und Ferridcyanverbindungen und das Jod als Jodquecksilber entfernt. Das Filtrat musste nun, wenn Cyan ausgetreten wäre oder sich Jodcyan gebildet hätte, Cyanquecksilber enthalten. Es wurde deshalb Schwefelwasserstoff eingeleitet und von der geringen Menge Schwefelquecksilber filtrirt. Nach Abdunsten des Schwefelwasserstoffs gab die Flüssigkeit mit Silberlösung keinen Niederschlag. Es war also kein Cyan vorhanden.

Bei der Ausführung der Methode waren diese Thatsachen von Werth, da es sich herausgestellt hatte, dass wenn man die Zersetzung und die darauf folgende Titrirung des Jods in neutraler oder schwach alkalischer Lösung vornahm, die Jodausscheidung geringer war, als dem Zink entsprechend. Dies findet dadurch seine Erklärung, dass das ausgetretene Ferrocyan in Form von Ferrocyankalium durch freies Jod zu Ferridcyan übergeführt wird, während dasjenige Jod nicht gemessen wird, welches in dieser Art gebunden wurde.

Aus der Formel 2) ersieht man, dass die im ersten enthaltenen 6 Atome Zink nur 2 Atome Jod ausscheiden. Dies bestätigte sich durch den Versuch, indem man zur Titrirung des Jods nur genau ein Drittel an Cubikcentimetern der zehntelunterschwefligsauren Natronlösung gebrauchte, als man Cubikcentimeter einer Zehntelzinklösung angewendet hatte.

Die Methode führt sich demnach in der folgenden Art aus.

Die Zinklösung wird mit Essigsäure und mit einer frischbereiteten Lösung von Ferridcyankalium versetzt, bis dies in einem kleinen Ueberschusse vorhanden ist, welchen man durch Betupfen einer Eisenoxydullösung durch blaue Färbung erkennt. Man setzt nun Jodkalium und etwas Stärkelösung hinzu, und bestimmt das Jod mit zehntelunterschwefligsaurer Natronlösung bis die blaue Jodstärke verschwunden ist. Ein Tropfen giebt zuletzt den Ausschlag. Die grüne Färbung der Gemenge geht in eine reine gelbe vom Ferridcyankalium über.

Zur Prüfung der Genauigkeit wurde eine Lösung von 10 Grm. schwefelsaurem Zinkoxydkali zu $^1/_2$ Litre angewendet. 50 CC. dieser Lösung enthielten 1 Grm. des Doppelsalzes.

50 CC. dieser Lösung erforderten in sechs Versuchen:

15,1; 15,2; 14,9; 15; 15; 15,08 CC.

$\frac{1}{10}$ unterschwefligsaure Natronlösung, im Mittel 15,046 CC. Diese drei-

mal genommen geben 45,138 CC., und diese mit dem 10000sten Theil eines Atoms des Salzes 0,022164 multiplicirt geben **1,00033** Grm. statt **1** Grm. **2** Grm. des Salzes gaben **1,9881** und **1,994** Grm.

Gleichwohl zeigten sich auch zuweilen Unregelmässigkeiten, welche nicht erlauben die Methode unbedingt anzuwenden.

Q u e c k s i l b e r.

§. 113. 1 CC. Zehntel-Jodlösung = 0,020 Grm. Quecksilber,
1 CC. „ „ = 0,027102 „ Quecksilberchlorid.

Nach Dr. Hempel. Diese Methode beruht auf der Ueberführung von Quecksilberchlorür in Quecksilberjodid mittelst freien Jods, und Rückmessung des nicht verbrauchten Jods mit unterschwefligsaurem Natron. Eine auf dieselben Körper bezügliche Aeusserung in der ersten Auflage dieses Werkes (II, S. 65) hatte den Fall vor Augen, diese Ueberführung in einer Operation zu bewerkstelligen, was allerdings nicht geht. Indem Hempel einen „bedeutenden Ueberschuss" der Jodlösung anwandte, hat er die Schwierigkeiten der Methode beseitigt. Hat man Quecksilberoxydulsalze, so fällt man dieselben durch Salzsäure oder Kochsalzlösung und wäscht das gebildete Quecksilberchlorür auf einem Filtrum aus, spritzt es vom Filtrum in eine Flasche mit Glasstöpsel, und fügt aus einer Bürette Zehntel-Jodlösung hinzu, bis unter lebhaftem Schütteln das Quecksilberchlorür verschwunden ist. Tritt eine Ausscheidung von rothem Quecksilberjodid ein, so fügt man Jodkaliumlösung zu, bis sich die Flüssigkeit aufgehellt hat und nunmehr die Farbe des gelösten Jods zeigt. Jetzt setzt man Stärke zu, und nimmt die blaue Farbe mit zehntel-unterschwefligsaurem Natron weg, und dann wieder aus derselben Bürette Zehntel-Jodlösung bis die Jodstärkereaction eben wieder eintritt. Indem man die CC. des unterschwefligsauren Natrons von jenen der Jodlösung abzieht, erhält man den Werth des Quecksilbers in CC. Zehntel-Jodlösung ausgedrückt.

Hat man Quecksilberoxydsalze oder Chlorid, so muss dies erst in Quecksilberchlorür übergeführt werden. Im Falle die Flüssigkeit kein Chlor enthält, muss man etwas Kochsalzlösung zusetzen. Man löst nun in der Flüssigkeit eine genügende Menge Eisenvitriol auf und setzt Natronlauge bis zur alkalischen Reaction zu. In dieser alkalischen Lösung verwandelt das Eisenoxydul das Quecksilberchlorid in Chlorür. Nachdem öfters umgeschüttelt, fügt man verdünnte Schwefelsäure hinzu, und digerirt bis der anfangs schwärzliche Niederschlag ganz weiss geworden ist, d. h. bis alles gefällte Quecksilberoxydul in Quecksilberchlorür übergegangen ist. Man sammelt auf einem Filtrum, wäscht aus und verfährt nun wie oben.

Kupfer.

§. 114.

Namen.	Formel.	Atom-gewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. 1/10 unterschwefligs. Natr. = 1 Pc. Substanz.	1 CC. zehntel-unterschwefligsaures Natron ist gleich
101. 2 At. Kupfer . .	2 Cu	63,36	0,6336 Grm.	0,006336 Gr.
102. 2 At. Kupferoxyd	2 CuO	79,36	0,7936 „	0,007936 „

Versetzt man eine Lösung eines Kupferoxydsalzes mit Jodkalium, so scheidet sich Kupferjodür (Cu_2J) als ein schmutzig weisses Pulver ab und freies Jod löst sich in dem im Ueberschusse zugesetzten Jodkalium:

$$2(CuO + SO_3) + 2KJ = Cu_2J + 2(KO + SO_3) + J.$$

Auf diese Thatsache hin gründete de Haen*) seine Kupferbestimmungsmethode. Er wandte zur Bestimmung schweflige Säure und Jodlösung an, an deren Stelle wir das viel haltbarere und in gleichem Sinne wirkende unterschwefligsaure Natron anwenden. Die Ausscheidung des Jods beruht weniger auf einer mangelnden Affinität zum Kupfer, als in der Unlöslichkeit des Kupferjodürs, wodurch die Hälfte des Jods nothwendig ausser der Verbindung gesetzt wird. Es dürfen natürlich keine andere Stoffe vorhanden sein, welche ebenfalls Jod ausscheiden, wie Eisenoxyd, Chlor, salpetrige Säure, und ausserdem darf keine zu grosse Verdünnung vorhanden sein, in welchem Falle das Kupferjodür etwas löslich ist und dann die zweite Hälfte des Jods aufnimmt. Geringere Verdünnungen von 100 CC. Flüssigkeit auf 0,5 Grm. Kupfer schaden nicht. Die Methode ist sehr anwendbar, wenn die schädlichen Stoffe entweder nicht vorhanden sind, oder leicht beseitigt werden können. Das Eisenoxyd wird schon im Laufe der Analyse durch zweimalige Fällung mit Ammoniak ausgeschieden, freies Chlor lässt sich wegkochen, und Salpetersäure kann durch vorsichtige Sättigung mit Ammoniak neutralisirt werden. Es lässt sich also die gewöhnlich vorhandene ammoniakalische Kupferlösung nach vorheriger Sättigung mit Salzsäure und wieder Auflösen des Niederschlags mit Salzsäure geradezu anwenden. Ganz besonders günstig wirkt ein starker Zusatz von Salmiaklösung, womit immer die richtigsten Zahlen erhalten wurden. Die ganze Operation der Ausscheidung des Jods und Bestimmung macht man am besten in einer Stöpselflasche, wie bei der Bestimmung des Silbers durch Kochsalzlösung. Das starke Schütteln bringt alle Theile in Berührung mit einander und befördert wesentlich

*) Annal d. Chem. u. Pharm. Bd. 91, S. 237.

die Ausscheidung des Kupferjodürs, und somit die Entstehung des freien zu messenden Jods.

Es wurden 0,3335 Grm. reines Kupfer in einer Stöpselflasche in Salpetersäure gelöst, die salpetrige Säure ausgeblasen, dann mit Ammoniak etwas gefällt und mit Salzsäure wieder eben die Fällung zur Lösung gebracht. Ausserdem wurde eine ansehnliche Menge Salmiaklösung zugesetzt, dann mit Jodkalium gefällt und das verschlossene Glas unter öfterem Umschütteln hingestellt. Es wurde Stärkelösung zugesetzt und die Entfärbung durch zehntelunterschwefligsaures Natron zuletzt tropfenweise vollendet. Man sieht das Ende der Erscheinung sehr schön daran, dass ein hineinfallender Tropfen auf der Oberfläche der Flüssigkeit noch durch eine lichtere Farbe sichtbar ist. Es wurden 52,6 CC. verbraucht. Diese mit 0,006336 multiplicirt geben 0,3333 Grm. Kupfer statt 0,3335 Grm.

Ein anderes Stück Kupferdrath wog 0,4916 Grm. Kupfer, und bei gleicher Behandlung wurden 77,6 CC. verbraucht. Diese geben 0,4916736 Grm. Kupfer, also mit sehr grosser Uebereinstimmung.

Dr. Haen empfiehlt die Messung des Jods sogleich nach der Fällung vorzunehmen und nicht damit zu warten. Ich fand diese Vorschrift nicht richtig. Sehr häufig zeigt die Flüssigkeit ein Nachbläuen, nachdem sie schon einmal entfärbt war. Dies rührt offenbar von noch nachträglich ausgeschiedenem Jod her. Da ist es nun in jedem Falle richtiger, die Ausscheidung in einem verschlossenen Gefässe bei noch concentrirter Lösung vollkommen abzuwarten, als durch Zusatz des unterschwefligsauren Natrons die Flüssigkeit vor vollendeter Ausscheidung zu verdünnen, und dadurch der Ausscheidung selbst entgegen zu wirken. Die Methode ist sehr gut, wenn sie mit diesen Vorsichtsmaassregeln ausgeübt wird. Auch soll man einen Ueberschuss von Jodkalium vermeiden und lieber nach der Entfärbung noch einmal mit einigen Tropfen Jodkaliumlösung prüfen, ob genug davon vorhanden war. Eine überschrittene Messung kann man mit Zehntel-Jodlösung corrigiren und wieder in Ordnung bringen.

Eisen.

§. 115. 1 CC. zehntelunterschwefligsaures Natron = 0,0056 Grm. Fe,
1 CC. „ „ „ = 0,0072 „ FeO,
1 CC. „ „ „ = 0,0080 „ Fe_2O_3.

Wenn ein saures Eisenoxydsalz mit Jodkalium zusammenkommt, so zersetzen sich die Jodwasserstoffsäure und das Eisenoxyd:

$$Fe_2O_3 + JH = 2FeO + J + HO.$$

Es ist dies ebenfalls eine von den unvollständigen Zersetzungen, wo die Grösse der Zersetzung von der Verdünnung abhängt. Die Um-

stände dieser Zersetzung sind von Carl Mohr*) in einer besondern Arbeit entwickelt worden. Es geht daraus hervor, dass das Jod in sehr verdünnten Lösungen sich sogar mit dem Eisenjodür zu Jodid verbindet, und diese Affinität ist natürlich der Ausscheidung des Jods gerade entgegengesetzt. Es verliert jedoch die Methode alle diese Unarten, wenn man das ausgeschiedene Jod jedesmal durch einen Körper bindet, und die Zersetzung durch Erwärmen befördert. Es ist mir dadurch gelungen, eine der einfachsten und schönsten Eisenbestimmungen aufzustellen**). Die gewöhnliche Maassbestimmung des Eisens beruht auf der Oxydation des Oxyduls zu Oxyd mittelst übermangansauren Kalis oder chromsauren Kalis. Dieser Bestimmung muss nothwendig die Reduction des Oxyds zu Oxydul vorausgehen, wenn das Eisen als Oxyd vorhanden ist. Wir haben oben die Reduction durch Zink kennen gelernt. Ausser der Schwierigkeit reines Zink zu haben, erfordert dieselbe längere Zeit und man hat kein rechtes Zeichen, dass die Reduction vollendet ist. Da in den meisten natürlichen Erzen das Eisen als Oxyd vorhanden ist, so wird die Arbeit bedeutend abgekürzt, wenn man das Oxyd durch eine sichere Operation zu Oxydul reduciren kann, welche die Bestimmung sogleich in sich schliesst. Das ist der Zweck der in Rede stehenden Methode.

Das zu bestimmende Eisen muss als Oxyd vorhanden sein, und darf kein Oxydul enthalten. Man kann dies leicht durch Ferridcyankalium, welches damit keine blaue Farbe geben darf, prüfen, oder auch durch Chamäleonlösung, von welcher der erste Tropfen schon roth machen muss. Diese Bedingung lässt sich dadurch leicht erfüllen, dass man in die salzsaure Lösung des Eisensalzes einige Körnchen chlorsaures Kali, oder künstliches Manganhyperoxyd hineinwirft und durch Kochen den Chlorgeruch vertreibt. Das Manganhyperoxyd hat den Vorzug, dass man an dem Verschwinden der olivengrünen Farbe das Freisein von Chlor mit den Augen erkennt.

Die Lösung des gewogenen Eisensalzes bringe man in die mit gut schliessendem Glasstöpsel verschliessbare Flasche von 300 bis 400 CC. Inhalt, setze etwas Salzsäure zu und eine genügende Menge Jodkalium. Man verstopfe und setze das Glas längere Zeit einer Temperatur von 50 bis 60° C. aus, indem man es auf warmen Wasser schwimmen lässt. Man lässt etwas abkühlen, bis sich die meisten Joddämpfe verdichtet haben, öffnet den Stopfen, setzt etwas Stärke zu und giebt nun zehntel-unterschwefligsaures Natron zu bis zum Entfärben. Man erwärmt noch einmal, um zu sehen, ob eine Nachbläuung stattfindet. Auch diese nimmt man mit der Maassflüssigkeit hinweg, bis bei fernerem Erwärmen die Flüssigkeit ganz farblos bleibt. Bei genügender Digestion ist die Zersetzung in 1/2 Stunde vollständig.

Die Resultate sind sehr übereinstimmend und im System richtig.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 105, S. 58. **) Ebendas. Bd. 113, S. 258.

Man kann auch die Operation in der folgenden Art ausführen. In einer Kochflasche versetzt man die Eisenoxydlösung mit Jodkalium, Salzsäure und Stärke, wobei sich sogleich eine tiefe Bläuung einstellt. Diese nimmt man mit der Maassflüssigkeit weg und bemerkt nun deutlich noch die Farbe des Eisenoxydsalzes. Nach einiger Zeit überläuft die ganze Flüssigkeit plötzlich mit der blauen Farbe der Jodstärke, die man ebenfalls wegnimmt. Nun fängt man an zu erwärmen, und während die Flüssigkeit auf der Flamme steht, giebt man aus der Blasebürette (S. 18, Fig. 26) Tropfen des zehntel-unterschwefligsauren Natrons hinzu, so dass eben die blaue Farbe immer wieder verschwindet, sobald sie sich gebildet hat. Zuletzt erwärmt man bis an 60° C. und wenn nun in einiger Zeit keine Bläuung mehr eintritt, ist die Operation beendigt. Die Flüssigkeit ist nun ganz farblos geworden, und zeigt mit Schwefelcyankalium keine Spur von Röthung mehr. Die Zersetzung ist also vollständig erfolgt.

Statt der Stärke als Indicator kann man sich auch des Schwefelcyankaliums bedienen. Der Verlauf der Erscheinung ist ein etwas verschiedener. Nach dem Mischen der Stoffe ist die Flüssigkeit von dem Schwefelcyaneisen und dem ausgeschiedenen Jod tief braunroth gefärbt. Man lässt das verschlossene Glas warm werden, um die Zersetzung weiter zu führen. Die Tiefe der Farbe nimmt von dem mehr und mehr ausgeschiedenen Jod zu.

Nun öffnet man und lässt das unterschwefligsaure Natron einfliessen, wodurch die Farbe rasch in Gelb übergeht. Es ist nun Zeit, die Flüssigkeit bis etwa 60° C. zu erwärmen, so dass man beim Einfallen eines jeden Tropfens der Maassflüssigkeit eine deutliche Entfärbung wahrnimmt. Man lässt tropfenweise die Maassflüssigkeit hinzu, bis die letzte Spur der gelben Farbe nach Zusatz des letzten Tropfens verschwindet.

Bei dieser Operation tritt keine abwechselnde Entfärbung und Färbung ein, wie bei der vorigen, weil das immer vorhandene Eisenoxyd die rothe Farbe des Schwefelcyaneisens zeigt. Da nun Eisenoxyd und Jodwasserstoff sich erst allmälig zersetzen, so kann man die Arbeit leicht überstürzen, wenn man ohne abzuwarten bis zur Entfärbung die Maassflüssigkeit zufliessen lässt. Es ist also nothwendig immer eine Zeit lang zu warten und auch zwischen je zwei Zusätzen wieder zu erwärmen.

Um die Methode auf die Constanz ihrer Resultate zu prüfen, bereitet man sich eine Lösung, welche im Litre 10 Grm. Eisen als Oxyd enthält. Eine solche stellt man am besten aus Eisenoxyd-Ammoniakalaun dar. Sein Atomgewicht ist 482 und diese Zahl enthält 2 Atome oder 56 Theile metallisches Eisen. Es berechnet sich die Menge, welche genau 10 Grm. Eisen enthält, zu 86,071 Grm. Löst man diese Menge in einer Litreflasche unter Zusatz von 100 CC. reiner Salzsäure auf, so hat man eine Flüssigkeit, welche in jedem CC. 0,010 Grm. metallisches Eisen enthält. Unabhängig vom System und von der Richtigkeit der Zehntel-Lösung des unterschwefligsauren Natrons kann man mit dieser Flüssigkeit den Werth der Maassflüssigkeit in Grammen von reinem Eisen bestimmen.

Man pipettirt 20 oder 40 CC. in eine Stöpselflasche, setzt etwas Salzsäure und Jodkalium zu, erwärmt bei verschlossener Flasche und nimmt nun die Bestimmung in bekannter Weise vor. Man erfährt dadurch, wie viel CC. der unterschwefligsauren Natronflüssigkeit gleich 0,2 oder 0,4 Grm. reinen Eisens sind, also wie viel Eisen jeder einzelne CC. vorstellt, wenn man 0,2 oder 0,4 durch die Zahl der verbrauchten CC. dividirt.

10 CC. der Eisenalaunlösung = 0,10 Grm. Eisen erforderten 17,85 CC. Zehntel-Flüssigkeit = 0,09996 Grm. Eisen statt 0,1 Grm., 20 CC. erforderten 35,65 CC. = 0,1996 Grm. statt 0,2 Grm.

0,250 Grm. Eisendraht abgewogen in Salzsäure gelöst und mit Manganhyperoxyd oxydirt erhielten 44,9 CC. = 0,251 Grm. Eisen.

1 CC. der Eisenlösung verbrauchte 17,8 CC. $\frac{1}{100}$ unterschwefligsaures Natron = 0,009968 Grm. Eisen statt 0,010 Grm.

Prof. Scherer hatte als Bestimmung des Eisenoxyds das unterschwefligsaure Natron allein vorgeschlagen. Es entsteht dabei ebenfalls keine Schwefelsäure, sondern Tetrathionsäure wie bei Jod, allein die Anzeichen der vollendeten Operation sind ungleich weniger sichtbar als bei der Jodstärke. Bei Hinzuziehung des Jodkaliums entsteht Jod und wir haben nur freies Jod zu messen, weshalb die Methode in diesen Abschnitt gehört.

Es kann hier bemerkt werden, dass man durch Destillation des Eisenoxydsalzes mit überschüssigem Jodkalium nicht eine dem Eisenoxyd entsprechende Menge Jod überführen kann, sondern dass die rückbleibende lange gekochte Flüssigkeit noch freies Jod enthält und mit Stärke gebläuet wird, während man durch überschüssiges Eisenoxydsalz wohl alles Jod austreiben kann.

O z o n. §. 116.

1 CC. $\frac{1}{10}$ unterschwefligsaures Natron = 0,0008 Grm. Ozon.

Das Ozon oder der erregte Sauerstoff scheidet Jod aus Jodkalium aus, und dies kann mit $\frac{1}{10}$ oder $\frac{1}{100}$ unterschwefligsaurem Natron gemessen werden. Man fängt das Ozon in einer Lösung von reinem Jodkalium auf, indem man die ozonisirte Luft aus einer dünnen Spitze einer Glasröhre in den feinsten Blasen durch die Jodkaliumflüssigkeit durchgehen lässt. Man kann sich dazu einer in einen stumpfen Winkel gebogenen Glasröhre bedienen oder eines Liebig'schen Kugelapparates. Vulkanisirte Cautschukröhren sind natürlich zu vermeiden, und die Verbindungen können mit gebranntem Gyps hergestellt werden. Zu dem zer-

setzten Jodkalium fügt man etwas klare Stärkelösung und dann die $\frac{1}{100}$ Maassflüssigkeit bis zur Entfärbung.

---

§. 117. **Chlorsäure.**

Namen.	Formel.	Atom-gewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. 1/10 unterschwefligs. Natron = 1 Pc. Substanz.	1 CC. 1/10 unterschwefligsaures Natron ist gleich
103. 1/6 Atom Chlorsäure	$\frac{ClO_5}{6}$	12,577	0,1258 Grm.	0,0012577 Gr.
104. 1/6 Atom chlorsaures Kali . .	$\frac{ClO_5 + KO}{6}$	20,428	0,2043 „	0,0020428 „

Chlorsäure wird durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure vollständig zersetzt und es entstehen aus 1 Atom Chlorsäure immer 6 Atome Chlor:

$$ClO_5 + 5\,ClH = 6\,Cl + 5\,HO.$$

Ob sich hier Zwischenstufen von unterchloriger oder chloriger Säure zuerst bildet, ist für das Endresultat ganz gleichgültig. Es könnten mit ungleichen Mengen Salzsäure sich die folgenden Zersetzungen bilden:

$$\left.\begin{matrix} ClO_5 \\ ClH \end{matrix}\right\} \begin{matrix} ClO \\ ClO_3 \\ HO \end{matrix} \quad \left.\begin{matrix} ClO_5 \\ 2\,ClH \end{matrix}\right\} \begin{matrix} 3\,ClO \\ 2\,HO \end{matrix} \quad \left.\begin{matrix} ClO_5 \\ 3\,ClH \end{matrix}\right\} \begin{matrix} 2\,ClO \\ 2\,Cl \\ 3\,HO \end{matrix}$$

$$\left.\begin{matrix} ClO_5 \\ 4\,ClH \end{matrix}\right\} \begin{matrix} ClO \\ 4\,Cl \\ 4\,HO \end{matrix} \quad \left.\begin{matrix} ClO_5 \\ 5\,ClH \end{matrix}\right\} \begin{matrix} 6\,Cl \\ 5\,HO \end{matrix}$$

Bei überschüssiger Salzsäure tritt immer die letzte Zersetzung ein. Man bringt starke rauchende Salzsäure in das Zersetzungskölbchen des mehrfach erwähnten Destillationsapparates (Fig. 89, S. 237), wirft das gewogene chlorsaure Salz hinzu, verschliesst augenblicklich und leitet die Zersetzung durch Erwärmen ein. Zuletzt wird vollständiges Kochen gegeben, um alles Chlor überzutreiben.

Da das chlorsaure Salz 6 Atome Chlor ausgiebt, unsere Normalflüssigkeit aber nur $^1/_{10}$ Atom disponibeln Sauerstoff im Litre enthält, so tritt jedes CC. unterschwefligsaures Natron in der Tabelle mit dem sechsten Theil von $\frac{1}{10000}$ Atom auf.

Die chlorsauren Salze zersetzen sich durch Digestion mit starker Salzsäure und Jodkalium in dem Digestionsglase vollständig.

Es wurde 0,1 Grm. reines chlorsaures Kali in dieser Art behandelt und das ausgeschiedene Jod erhielt erst 50,4 CC. $\frac{1}{10}$ unterschwefligsaures Natron und dagegen 1,4 CC. $\frac{1}{100}$ Jodlösung. Diese machen 0,14 CC. $\frac{1}{10}$ Jodlösung, und von 50,4 CC. abgezogen, lassen sie 50,26 CC. zu verrechnen. Diese mit 0,0020428 multiplicirt, geben 0,10022 Grm. chlorsaures Kali statt 0,1 Grm.

Jodsäure. §. 118.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. $1/10$ unterschwefligsaures Natron = 1 Pc. Subst.	1 CC. $1/10$ unterschwefligsaures Natron ist gleich
105. $1/6$ Atom Jodsäure	$\frac{JO_5}{6}$	27,83	0,2783 Grm.	0,002783 Gr.
106. $1/6$ Atom jodsaures Kali . .	$\frac{JO_5 + KO}{6}$	35,68	0,3568 „	0,003568 „

Versetzt man ein jodsaures Salz mit Jodkalium und dann mit Salzsäure, so scheiden sich 6 Atome Jod aus, welche in dem überschüssigen Jodkalium gelöst bleiben und mit $\frac{1}{10}$ unterschwefligsaurem Natron gemessen werden können:

$$JO_5 + 5\,JK = 6\,J + 5\,KO$$
$$\text{oder } JO_5 + 5\,JH = 6\,J + 5\,HO.$$

Die Zersetzung geht nach Lösung der Substanzen und Vermischung augenblicklich vor sich und unmittelbar darauf kann schon die Bestimmung vorgenommen werden. Man kann aber immer die Stöpselflasche eine Zeit lang stehen lassen.

0,1 Grm. jodsaures Kali mit Jodkalium, Stärke und Salzsäure versetzt erforderten 28,3 CC. $\frac{1}{10}$ unterschwefligsaures Natron. Diese mit 0,003568 multiplicirt geben 0,10097 Grm. jodsaures Kali statt 0,1 Grm.

Eine andere Methode ist von Bunsen angewendet worden. Sie besteht darin, dass man das jodsaure Salz mit einem Ueberschuss starker Salzsäure destillirt und das übergehende Chlor in Jodkalium auffängt.

Bei dieser Zersetzung gehen für jedes Atom Jodsäure 4 Atome Chlor über, während 1 Atom Jodchlorür in der rückständigen Flüssigkeit bleibt.

$$JO_5 + 5\,ClH = JCl + 4\,Cl + 5\,HO.$$

Da hier 4 Atome Jod durch die 4 Atome Chlor in dem vorgeschlagenen Jodkalium frei werden, so werden auch 4mal so viel CC. $\frac{1}{10}$ unterschwefligsaures Natron gebraucht werden, als dem einen Atom Jod in der Jodsäure entspricht. Es muss deshalb der Werth eines CC. Zehntel-Lösung zu $\frac{1}{4}$ eines zehntausendstel Atoms genommen werden. Wenn Jodsäure $JO_5 = 167$ ist, so ist bei dieser Zersetzung

1 CC. $\frac{1}{10}$ unterschwefligsaures Natron $=$ 0,00417 Grm. JO_5,

" " " $=$ 0,005353 Grm. $JO_5 + KO$.

Das gebildete Jodchlorür ist aber immer ein flüchtiger Körper, der sich durch einen penetranten Geruch bemerklich macht. Wenn davon mit überdestillirt, so werden die Resultate falsch. Hier ist die Destillation nicht nur entberhlich, sondern geradezu unsicherer als die Digestion, welche auch mehr Maassflüssigkeit gebraucht und dadurch schärfer misst.

---

§. 119. Bromsäure.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. $\frac{1}{10}$ unterschwefligs. Natron = 1 Pc. Subst.	1 CC. $\frac{1}{10}$ unterschwefligsaures Natron ist gleich
107. $\frac{1}{6}$ At. Bromsäure	$\frac{BrO_5}{6}$	20	0,2 Grm.	0,002 Gr.
108. $\frac{1}{6}$ At. bromsaures Kali . .	$\frac{BrO_5 + KO}{6}$	27,85	0,2785 "	0,002785 "

Die Zersetzung und Berechnung ist zuverlässig ebenso, wie bei Jodsäure, und da auch ein Bromchlorür existirt, so ist die Digestion der Destillation entschieden vorzuziehen.

Chromsäure.

§. 120.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. $\frac{1}{10}$ unterschwefligs. Natron = 1 Pc. Subst.	1 CC. $\frac{1}{10}$ unterschwefligsaures Natron ist gleich
109. $\frac{2}{3}$ At. Chrom .	$\frac{2\,Cr}{3}$	16,746	0,1675	0,0016746
110. $\frac{1}{3}$ At. Chromoxyd	$\frac{Cr_2O_3}{3}$	25,49	0,2549	0,002549
111. $\frac{2}{3}$ At. einfachchroms. Kali .	$\frac{2(CrO_3 + KO)}{3}$	64,9	0,649	0,00649
112. $\frac{1}{3}$ At. doppeltchroms. Kali .	$\frac{2\,CrO_3 + KO}{3}$	49,19	0,492	0,004919

Wird ein chromsaures Salz, z. B. saures chromsaures Kali mit einem Ueberschusse rauchender Salzsäure gekocht, so entweichen auf je 2 At. Chromsäure 3 At. Chlor

$$2\,CrO_3 + 6\,ClH = 3\,Cl + Cr_2Cl_3 + 6\,HO.$$

Diese 3 At. Chlor machen in der Vorlage 3 At. Jod frei, welche gemessen werden. Es muss also für jeden CC. $\frac{1}{10}$ unterschwefligsaures Natron der dritte Theil eines $\frac{1}{10000}$ Atoms in Anrechnung gebracht werden, für eine Verbindung, welche 2 At. Chrom enthält. Enthält die Verbindung nur 1 At. Chromsäure, so wird nur halb so viel Chlor und beziehungsweise Jod frei. Es muss also dann der CC. doppelt so hoch oder $\frac{2}{3}$ eines $\frac{1}{10000}$ Atom berechnet werden. Daraus erklärt sich die Rubrik. Die Berechnung auf metallisches Chrom und Chromoxyd ist zulässig, wenn man diese Körper erst durch eine chemische Operation in Chromsäure verwandelt und dann nach der Methode bestimmt hat.

Uebrigens besitzen wir auch in den Eisenoxydulsalzen ein Mittel, diese Bestimmungen mit der grössten Schärfe und auf reine chromsaure Salze bezogen auszuführen. Die chromsauren Salze werden aber auch durch Digestion mit Jodkalium und Salzsäure vollkommen zersetzt.

0,1 Grm. doppelt chromsaures Kali mit Jodkalium und Salzsäure im hermetisch verschlossenen Glase digerirt, erhielt 21,1 CC. $\frac{1}{10}$ unterschwefligsaures Natron und dagegen 4,6 CC. $\frac{1}{100}$ Jodlösung = 0,46 CC.

$\frac{1}{10}$ Lösung. Es sind also 20,64 CC. zu verrechnen, welche 0,1015 Grm. doppelt chromsaures Kali geben.

Ist Chromsäure in irgend einer Lösung vorhanden und zu bestimmen, so kann man sie mit Bleisalzen fällen, das chromsaure Bleioxyd, welches sehr unlöslich ist, auswaschen und durch Digestion mit Jodkalium und Salzsäure bestimmen. Es ist gleichgültig, ob hier Chlorblei und schwefelsaures Bleioxyd mit niederfalle, auch ob die Verbindung eine richtige Zusammensetzung habe. Es genügt, dass sie alle Chromsäure enthalte, die in diesem Falle allein bestimmt wird.

---

§. 121. Manganoxyde.

1 CC. $\frac{1}{10}$ unterschwefligsaures Natron = 0,0008 Grm. freier Sauerstoff.
Bei Mn_3O_4 1 CC. „ „ = 0,00827 Grm. Manganmetall.
Bei Mn_3O_4 1 CC. „ „ = 0,010657 Grm. Manganoxydul.
Bei MnO_2 1 CC. „ „ = 0,04357 G. Manganhyperoxyd.

Das Mangan hat folgende Oxyde:

Manganoxydul . . .	MnO =	35,57
Manganoxyd	Mn_2O_3 =	79,14
Manganoxydoxydul .	Mn_3O_4 =	114,71
Manganhyperoxyd .	MnO_2 =	43,57

Von diesen enthalten die drei letztgenannten je 1 Atom freien Sauerstoff in einem Atom Oxyd, und geben mit starker Salzsäure gekocht 1 Atom Chlor aus, während das Oxydul MnO mit Salzsäure kein Chlor giebt, sondern einfach Manganchlorür bildet. Es können demnach die drei letztgenannten Oxyde mittelst der Destillation mit Salzsäure auf ihren Gehalt an freiem Sauerstoff geprüft werden. Man bringt eine gewogene Menge der Verbindung in das Destillationskölbchen (Fig. 89, S. 237) setzt rauchende Salzsäure zu, und treibt das entwickelte Chlor durch starkes Kochen in eine vorgeschlagene Jodkaliumflüssigkeit, nach dem oben beschriebenen Verfahren. Man misst das ausgeschiedene Jod mit zehntel-unterschwefligsaurem Natron, und multiplicirt die CC. mit 0,0008, um den freien Sauerstoff in Grammen zu erhalten.

Um das Manganmetall zu bestimmen, muss man eine Verbindung haben, in welcher der Sauerstoff ein bestimmtes Verhältniss zum Metall hat. Eine solche Verbindungsstufe ist in dem Manganoxydoxydul, Mn_3O_4, gegeben, welche man durch heftiges Glühen aus jedem andern Oxyde darstellen kann.

Man wäge also von dem zu untersuchenden Oxyde eine gleiche Menge wie oben ab, bringe sie in einen kleinen Platintiegel, und erhitze den-

selben so stark es die angeblasene Weingeist- oder Gasflamme leisten kann, also bis zur Weisgluht. Das erhaltene Oxyd, welches jetzt die Verbindung Mn_3O_4 enthält, bringe man mit Salzsäure in das Destillationskölbchen und treibe das Chlor in Jodkalium über und bestimme in gleicher Art das ausgeschiedene Jod. Da dies Oxyd 3 At. Metall enthält, so ist jeder CC. gleich dem zehntausendsten Theil von 3 At. Manganmetall oder = 0,00827 Grm. Mn. Man erhält also hierdurch das Manganmetall. Aus beiden Zahlen kann man die Zusammensetzung der Verbindung genau berechnen. Zunächst legt man dem Manganmetall diejenige Menge Sauerstoff zu, die ihm als Oxydul zukommt, nach dem Verhältniss 27,57 : 8 = Mn : x. Vereinigt man beide Mengen Sauerstoff, so hat man Manganmetall und den ganzen Sauerstoffgehalt. Dividirt man diese Mengen durch ihre Atomgewichte, so werden die Quotienten ein einfaches Verhältniss zu einander haben, wenn die Verbindung eine einfache und bestimmte war. War dagegen ein Gemenge von Mn_2O_3 und MnO_2 vorhanden wie die meisten natürlichen Braunsteine, so wendet man eine Berechnung an, wie sie im praktischen Theil unter Braunstein wird vorgetragen werden.

Das Manganoxydul aus der Destillation von Mn_3O_4 mit Salzsäure kann man auch direct mit der entsprechenden Zahl der Rubrik berechnen.

Kobaltoxyd. §. 122.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. 1/10 unterschwefligs. Natron = 1 Pc. Substanz.	1 CC. 1/10 unterschwefligsaures Natron ist gleich
113. 2 At. Kobalt .	2 Co	58,98	0,5898	0,005898
114. 2 At. Kobaltoxydul. . . .	2 CoO	74,98	0,7498	0,007498
115. 1 At. Kobaltoxyd	Co_2O_3	82,98	0,8298	0,008298

Das Kobaltoxyd, auch wohl Hyperoxyd genannt, hat die Zusammensetzung Co_2O_3. Mit überschüssiger Salzsäure erhitzt, zerfällt es in 2 At. Chlorür und 1 At. Chlor:

$$Co_2O_3 + 3\,ClH = 2\,CoCl + Cl + 3\,HO.$$

Es entspricht also 1 Atom freigewordenes Chlor 2 Atomen Kobaltmetall oder Oxydul, oder 1 Atom einer Kobaltverbindung, welche 2 Co enthält. Man kann demnach die Zusammensetzung des Kobaltoxyds durch die Jodanalyse leicht bestimmen. Zur analytischen Bestimmung

eignet sich die Methode weniger, weil man das Oxyd, welches ausgewaschen werden muss, nicht ohne Verlust und unverdünnt in die Zersetzungsgefässe bringen kann.

§. 123. Nickeloxyd.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. 1/10 unterschwefligs. Natron = 1 Pc. Substanz.	1 CC. 1/10 unterschwefligsaures Natron ist gleich
116. 2 At. Nickel . .	2 Ni	59	0,59 Grm.	0,0059 Grm.
117. 2 At. Nickeloxydul	2 NiO	75	0,75 „	0,0075 „
118. 1 At. Nickeloxyd	Ni_2O_3	83	0,83 „	0,0083 „

Das Nickeloxyd hat dieselbe Zusammensetzung wie das Kobaltoxyd, und es gilt auch von seiner Zersetzung mit Salzsäure dasselbe, was vom Kobalt gesagt wurde. Man kann leichter die Zusammensetzung des Oxydes durch die Analyse feststellen, als sie zu seiner quantitativen Bestimmung verwenden. Denn hat man einmal das Nickeloxyd so ausgeschieden, dass man es in Hyperoxyd verwandeln könnte, so lässt es sich leichter durch die Wage bestimmen.

§. 124. Ceroxyd.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. 1/10 unterschwefligs. Natron = 1 Pc. Substanz.	1 CC. 1/10 unterschwefligsaures Natron ist gleich
119. 3 At. Cer . . .	3 Ce	138	1,38	0,0138
120. 3 At. Ceroxydul	3 CeO	162	1,62	0,0162
121. 1 At. Ceroxydoxydul	$CeO + Ce_2O_3 = Ce_3O_4$	170	1,70	0,0170

Wird Ceroxydul in Kali vertheilt und Chlorgas hineingeleitet, so verwandelt es sich in Oxydoxydul von der Formel Ce_3O_4. Wird dieses

Oxyd mit starker Salzsäure gekocht, so löst es sich zu Cerchlorür, indem sich 1 At. Chlor auf 1 At. Ceroxydoxydul entwickelt. Da aber dieses Oxyd 3 At. Cer enthält, so sind für 1 At. Chlor 3 At. Cer in Ansatz zu bringen. Ist das Oxyduloxyd in irgend einer andern Cerverbindung entstanden, welche nur 1 At. Cer enthält, so sind auch hier 3 At. Cer in Berechnung zu bringen.

Das Atomgewicht des Cers ist in Bunsen's*) Laboratorium neuerdings bestimmt worden; die erhaltene Zahl weicht sehr bedeutend von der früher angenommenen ab. Während sie früher zu 58,216 (H = 1) angenommen wurde, ist sie nun zu $\frac{575,8}{12,5} = 46$ festgestellt worden.

Wenn man kleesaures Ceroxydul bei Luftzutritt in einem Platintiegel glüht, so bleibt nicht Oxyd, sondern dasselbe Oxydoxydul zurück, welches weiss ist und einen kaum bemerkbaren Stich in das rein citronengelbe hat, das nur bei Tageslicht bemerkbar ist. Erhitzt färbt sich dieses Oxyd tief orangeroth und nimmt nach dem Erkalten wieder unverändert seine ursprüngliche Farbe an. Das durch Glühen erhaltene Oxydoxydul wird von Salzsäure und Salpetersäure selbst beim Kochen wenig angegriffen. Dagegen wird es von Jodwasserstoffsäure unter Jodausscheidung leicht zersetzt. Man kann sich deshalb zu seiner Analyse, so wie auch des durch Chlorgas erzeugten, des Digestionsverfahrens mit Jodkalium und Salzsäure bedienen.

Salpetersäure. §. 125.

Wenn man nach der Methode von Pelouze (S. 189) Eisenoxydulsalze mit Salpetersäure oxydirt, so wird der Rest des Eisenoxyduls zurückgemessen. Man kann aber auch nach der in diesem Abschnitte gezeigten Bestimmungsmethode des Eisenoxydes (S. 272) das gebildete Eisenoxyd mit Jodkalium und unterschwefligsaurem Natron bestimmen, wodurch die Methode aus einer Restanalyse zu einer directen wird. Da die Operation der Zersetzung ganz dieselbe bleibt, nachher aber noch die Umsetzung des Eisenoxyds in eine äquivalente Menge Jod hinzukommt, so ist von dieser Methode kein besonderer Gewinn zu ziehen.

Traubenzucker. §. 126.

Der Traubenzucker hat in alkalischer Lösung eine reducirende Kraft, wie schon aus seiner Anwendung zur Versilberung bekannt ist. Alle seine Bestimmungsmethoden gründen sich auf die Anwendung eines Kör-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 105, S. 45.

pers, welcher Sauerstoff abgeben kann. In der **Fehling**'schen Methode wird Kupferoxyd zu Oxydul reducirt, und das Verschwinden der blauen Farbe der alkalischen Kupferlösung ist das Zeichen der beendigten Operation.

Von andern Körpern mögen noch die folgenden erwähnt werden.

1) Chamäleon in alkalischer Lösung wird reducirt, da aber andere organische Körper dasselbe thun, so lässt sich darauf keine Bestimmung gründen.
2) Chromsaures Kali mit Kali wird braun unter Bildung von Chromoxyd. In saurer Lösung wirkt es nicht.

   Man hat kein deutliches Zeichen der beendigten Reduction, welche überhaupt langsam und nur durch Kochen vor sich geht.
3) Weinsteinsaure alkalische Eisenoxydlösung enthält nachher Oxydul, wenn man ansäuert und mit Chamäleon prüft. Die Flüssigkeit wird dunkel von Farbe, allein es tritt kein deutliches Zeichen der fortschreitenden oder beendigten Operation ein.
4) Ferridcyankalium.

Dieser letztgenannte Körper ist von **Gentele** (Dingler's polyt. Journ. Bd. 152, S. 68 und 139) zur Bestimmung des Traubenzuckers und indirect des Rohrzuckers vorgeschlagen und mit schönen analytischen Belegen unterstützt worden. Er fand, dass 1 Grm. Rohrzucker, durch Erwärmen mit Salzsäure in Traubenzucker übergeführt 10,980 Grm. Ferridcyankalium zu reduciren im Stande ist. Er lässt deshalb eine Flüssigkeit bereiten, die in 100 CC. 10,980 Grm. Ferridcyankalium und $5^1/_2$ Grm. Kalihydrat enthält, von welcher Flüssigkeit jeder Cubikcentimeter 0,01 Grm. Rohrzucker anzeigt. Giesst man von dieser Flüssigkeit eine kleine Menge in eine Lösung von Traubenzucker, welche auf 60° C. erwärmt ist und schüttelt dann um, so verschwindet die gelbe Färbung nach einiger Zeit, bei 80° C. fast augenblicklich. Wenn die gelbe Färbung, die durch Reduction in das sehr wenig gefärbte Blutlaugensalz übergeht und anfänglich ganz unsichtbar ist, nicht mehr verschwindet, so ist die Operation beendigt.

Das Ferridcyankalium hat die Eigenschaft, in sehr verdünnter Lösung lebhaft gelb zu färben, in concentrirter Lösung aber nicht merklich tiefere Färbung hervorzurufen. Löst man es in einer Porzellanschale mit Hülfe von Wärme auf, so bemerkt man niemals, dass am Boden eine tiefer gefärbte Flüssigkeitsschichte sich bildet.

Bei der Prüfung dieser Methode kam es zunächst darauf an, die Deutlichkeit des Zeichens zu constatiren. Man kann im vorliegenden Falle damit zufrieden sein, indem man nach einiger Uebung darüber ziemlich sicher ist, ob die Färbung von nicht zerstörtem Ferrid- oder von dem neugebildeten Ferrocyankalium herrührt.

Die zweite Bedingung ist die, dass die Zahlen bei gleichen Verhältnissen gleich, bei ungleichen proportional seien. Zu diesem Zwecke wurde eine einprocentige Stärkezuckerlösung aus reinem, trocknen Stärke-

zucker, den ich der Gefälligkeit des Herrn Anthon in Prag verdanke, angefertigt, und andererseits eine Ferridcyankaliumlösung von 100 Grm. auf das Litre.

20 CC. Zuckerlösung = 0,2 Grm. Zucker mit Aetzkali versetzt und dann nach Zusatz von Ferridcyankaliumlösung in einer Porzellanschale bis zum Entfärben erwärmt, erforderten bei fortschreitendem Zusatze des Reagenz 16 CC. Ferridcyankalium = 1,6 Grm. Salz, woraus 1 Grm. Stärkezucker = 8 Grm. Ferridcyankalium.

40 CC. Zuckerlösung = 0,4 Grm. Zucker, waren = 35,4 CC. = 3,54 Grm. Ferridcyankalium.

1 Grm. Stärkezucker = 8,85 Grm. Ferridcyankalium.

Es wurden nun umgekehrt 5 Grm. Ferridcyankalium in verdünntem Aetzkali gelöst und Zuckerlösung bis zur Entfärbung zugegeben. Es wurden verbraucht 38 CC. = 0,38 Grm. Zucker.

1 Grm.	Stärkezucker		= 13,15 Grm.	Ferridcyankalium
5 "	Ferridcyankalium	= 36 CC.	= 13,8 "	"
5 "	"	= 35,4 "	= 14,1 "	"
5 "	"	= 32,8 "	= 15,2 "	"
5 "	" mit starkem Aetzkali	= 27,6 "	= 18,1 "	"

0,5 Grm. Stärkezucker wurden in verdünntem Aetzkali gelöst, dann etwas Ferridcyankaliumlösung zugesetzt und bis zur Entfärbung erwärmt. Nun wurde immer in kleinen Mengen zugesetzt um die Temperatur möglichst niedrig zu halten. Gegen Ende geht die Entfärbung immer langsamer vor sich, und bei einem Zusatze von 50,2 CC. = 5,02 Grm. blieb die Flüssigkeit schwach gelb gefärbt. Darnach wäre

1 Grm. Stärkezucker = 10,04 Grm. Ferridcyankalium.

Man ersieht aus obigen Resultaten, dass die Verhältnisse zwischen Stärkezucker und dem Ferridcyankalium keine feste unwandelbare sind, dass bei umgekehrter Behandlung auch ganz andere Zahlen erhalten werden. Dies ist allerdings bei der Fehling'schen Methode auch der Fall, und es scheint wenigstens die Gentele'sche Methode hierin keinen Vorzug zu besitzen.

Wenn aber die zu untersuchenden Flüssigkeiten gefärbt sind, so werden sie meistens durch die Wirkung des freien Alkali noch tiefer gefärbt, und in diesem Falle ist es unmöglich, das Ende der Erscheinung wahrzunehmen. So z. B. war die Zuckerbestimmung in einem Malzextract geradezu unmöglich, während sich nach der Kupfermethode ganz leicht der Gehalt an Zucker ermitteln liess.

Selensäure, Mangansäure, Eisensäure, Bleihyperoxyd, Silberhyperoxyd, Vanadinsäure.

§. 127. Alle diese Stoffe und andere ähnlich zusammengesetzte, wenn sie mit Salzsäure Chlor entwickeln, können entweder durch die Destillation mit Salzsäure, oder durch die Digestion mit Jodkalium und Salzsäure bestimmt werden. Es kann wenigstens ihre Zusammensetzung genau ermittelt werden. Zu der Berechnung giebt immer die Zersetzungsformel den Anhaltepunkt. Es sind für jedes CC. $\frac{1}{10}$ unterschwefligsaures Natron so viele zehntausendstel Atome des mit dem Sauerstoff verbundenen Körpers zu berechnen, als in der Substanz auf 1 At. entwickeltes Chlor Atome dieses Körpers enthalten sind.

Alkaloide.

§. 128. Nach einer Beobachtung von Prof. Rudolph Wagner werden die Alkaloide durch eine Lösung von Jod in Jodkalium vollständig gefällt. Der braungelbe, oft harzig zusammenklebende Niederschlag enthält das Jod im freien Zustande, nicht Wasserstoff vertretend, da es mit Stärkelösung die blaue Farbe erzeugt. Gleichwohl lässt sich das Jod nicht in dem Niederschlage durch Stärke und unterschwefligsaures Natron bestimmen, da wegen der Schwerlöslichkeit des Niederschlags die Bindung des Jods sehr lange dauert, oder gar nicht vollendet werden kann. Aus diesem Grunde musste die Bestimmung in eine Restanalyse verwandelt werden. Nach Wagner werden Strychnin, Narcotin, Morphin, Chinin, Cinchonin, Anilin, Veratrin, Aconitin, Brucin, Atropin, Bebeerin gefällt, dagegen nicht Caffein, Therbromin, Piperin, Harnstoff.

Die genannten Basen sollen das Jod aus der Lösung so vollständig fällen, dass in dem Filtrat durch Stärkelösung kein Jod mehr angezeigt wird.

Der Niederschlag soll das Jod in constanter Menge enthalten, was allerdings der Angelpunkt der ganzen Methode wäre.

Das allgemeine Verfahren besteht darin, dass man die Lösung des Alkaloids mit Zehntel-Jodlösung fällt, bis die überstehende Flüssigkeit nach der Abklärung eine deutliche gelbe Farbe von überschüssigem Jod zeigt. Man filtrirt bedeckt, setzt dem Filtrat Stärkelösung zu, und bestimmt das freie Jod mit zehntel-unterschwefligsaurem Natron. Vorläufig musste man den Titre mit gewogenen Mengen der reinen Substanz nehmen.

Die mitgetheilten Beläge genügen noch nicht, um die Methode voll-

kommen zu begründen, insbesondere ist der Umstand nicht untersucht, ob freie Säure oder Mineralsäure das Resultat nicht ändern.

Um vorläufig die Constanz der Resultate zu prüfen, wurden folgende Versuche angestellt.

1) 0,1 Grm. Strychnin in Salzsäure gelöst und nach der Vorschrift behandelt, erhielten 6,867 CC. $\frac{1}{10}$ Jodlösung (durch Correction berechnet) und dagegen 0,79 CC. $\frac{1}{10}$ unterschwefligsaures Natron; also 0,1 Grm. Strychnin = 6,077 CC. $\frac{1}{10}$ Jodlösung.
2) 0,1 Strychnin ebenso behandelt, erhielten 9,472 CC. $\frac{1}{10}$ Jodlösung und 2,368 CC. unterschwefligsaures Natron; also 0,1 Grm. Strychnin = 7,104 CC. $\frac{1}{10}$ Jodlösung.
3) 0,2 Grm. Strychnin in Essigsäure gelöst, erhielten 15,51 CC. $\frac{1}{10}$ Jodlösung und 3,651 CC. unterschwefligsaures Natron; darnach 0,1 Grm. Strychnin = 5,929 CC. $\frac{1}{10}$ Jodlösung.

Darnach wäre der Gehalt des Jodstrychnins an Jod nicht so constant, als es die jodometrische Analyse erfordert.

Die Filtrate vom Jodstrychnin gaben mit Ammoniak keine Fällung, enthielten also kein Strychnin mehr. In einem neutralen Strychninsalz bringt der erste Tropfen Jodlösung eine Fällung hervor; enthält die Lösung aber freie Salzsäure, so löst sich der Niederschlag von mehreren Tropfen Jodlösung wieder auf.

Man wird deshalb von dem Entdecker erwarten können, dass er die Methode nach allen diesen Richtungen hin ausarbeite und sicherstelle.

Arsenigsaures Natron gegen Jod.

(Chlorometrie.)

Der chemische Vorgang.

§. 129. Die arsenige Säure ($AsO_3 = 99$) hat eine sehr schwache Verwandtschaft zu Sauerstoff, Jod, Chlor. In reiner Lösung oder bei Gegenwart von Säuren können arsenige Säure mit Jod und Chlor zugleich in einer Flüssigkeit vorhanden sein; die Umwandlung in Arseniksäure geht nur theilweise vor sich. Bei Gegenwart von kohlensaurem Natron wird der freie Sauerstoff ebenfalls in reinen Lösungen nicht aufgenommen. Kommt aber zu einer Lösung der arsenigen Säure in kohlensaurem Natron Jod oder Chlor, so bildet sich Jod- oder Chlornatrium, und der Sauerstoff des Natrons wird auf die arsenige Säure übertragen.

$$AsO_3 + 2J + 2NaO = AsO_5 + 2JNa.$$

Umgekehrt wird Arseniksäure in saurer Lösung von Jodwasserstoff in arsenige Säure und freies Jod umgesetzt.

$$AsO_5 + 2JH = AsO_3 + 2J + 2HO.$$

Diese Zersetzung geht jedoch auch nicht bis zu Ende, wenn nicht das freie Jod durch Verflüchtigung entfernt wird.

In der ersten Formel wird die schwache Affinität der arsenigen Säure zu Sauerstoff durch zwei andere Affinitäten unterstützt; nämlich 1) durch die Affinität des Jods zu Natrium, welche Sauerstoff in Freiheit setzt, 2) durch die Affinität des Natrons zu der entstehenden starken Arseniksäure, welche die arsenige Säure veranlasst, den vom Natron ausgeschiedenen Sauerstoff aufzunehmen.

Wir haben es also ganz in der Gewalt, die vollständige Ueberführung der arsenigen Säure in Arseniksäure zu bewirken. Zu diesem Zwecke bedienen wir uns des überschüssigen kohlensauren Natrons. Reine Alka-

lien würden diese Umsetzungen noch kräftiger bewirken, allein wegen ihrer entfärbenden Wirkung auf Jodstärke können nicht sie, sondern nur ihre kohlensauren Verbindungen angewendet werden.

Bringt man zu einer Auflösung von reinem kohlensauren Natron etwas Stärkelösung, so färbt 1 Tropfen Zehntel-Jodlösung diese Flüssigkeit lebhaft und dauernd blau. Reine kohlensaure Alkalien üben also auf Jodstärke keine entfärbende Kraft aus. Das anzuwendende kohlensaure Natron muss jedenfalls durch diese Probe auf seine Reinheit geprüft werden. Ein Gehalt von ätzendem Alkali, Schwefelmetall oder unterschwefligsaurem Salze giebt sich dadurch sogleich zu erkennen, dass einige Tropfen Jodlösung ohne Bläuung verschwinden. Dagegen wird die Jodstärke von arseniger Säure in kohlensaurer Natronlösung sogleich entfärbt, weil das Jod zu Jodnatrium in eine neutrale Verbindung übergeht. Auf dieser Erscheinung beruht die Anwendung der Methode.

Es kann demnach Jod in Jodkalium gelöst und mit Stärke versetzt durch arsenigsaures Natron gemessen werden. Das Verschwinden der blauen Farbe ist das Ende der Zersetzung.

Chlor dagegen kann nicht mit Stärke zusammengebracht werden, und die Endreaction muss ausserhalb der Flüssigkeit erkannt werden. Man versetzt Chlor mit kohlensaurem Natron und lässt arsenigsaures Natron zufliessen, bis die Flüssigkeit auf Jodkaliumstärkepapier aufgesetzt keinen blauen Fleck mehr erzeugt. Dies ist die Chlorbestimmung in einer Operation. Oder man setzt einen kleinen Ueberschuss von arsenigsaurem Natron zu, und bestimmt diesen Ueberschuss mit Stärke und Zehntel-Jodlösung in der Flüssigkeit selbst ohne Betupfung, bis zum Erscheinen der blauen Farbe.

Die erste Anwendung der arsenigen Säure zur Maassanalyse rührt von Gay-Lussac*) her, welcher darauf ein chlorometrisches Verfahren gründete. Er löste arsenige Säure in Salzsäure auf, versetzte die Lösung mit schwefelsaurer Indiglösung und gab nun die Lösung des Bleichsalzes hinzu, bis das Verschwinden der blauen Farbe des Indigs ein leichtes Vorwalten des Chlors anzeigte. Wir wissen jetzt, dass diese Methode fehlerhaft ist, da sie ganz andere Resultate je nach dem Grade der Verdünnung und nach der Menge der vorwaltenden Säure liefert. Da Chlor und arsenige Säure neben einander in verdünnten Lösungen bestehen können, so ist das Verschwinden der Indigfarbe kein Zeichen, dass die arsenige Säure umgewandelt sei, und da ferner die Indigfarbe an der Einfallstelle der Chlorlösung immer theilweise zerstört wurde, so wurde die Farbe immer schwächer und das Ende der Operation war sehr undeutlich. Auf die deshalb geführten Klagen der Chlorkalkfabrikanten hat Penot**) das Verfahren verbessert, indem er die arsenige Säure in überschüssigem kohlensauren Natron löste, und statt des Indigos ein jodirtes Stärkepapier anwendete.

---

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 18, S. 18. — **) Dingl. polyt. Journ. Bd. 127, S. 134 u. Bd. 129, S. 286; Bulletin de Société industr. de Mulhouse, 1852. No. 118.

Eine wissenschaftliche Begründung der Methode und eine sehr ausgedehnte Anwendung wurde in der ersten Auflage dieses Werkes gegeben. Durch die Zuziehung des unterschwefligsauren Natrons zur Maassanalyse sind die meisten Methoden auf diesen letzten Körper übergegangen, welcher den Vorzug hat nicht giftiger Natur zu sein und in saurer Lösung auf ausgeschiedenes Jod richtig zu wirken. Dagegen dürfte die eigentliche technische Chlorometrie viel passender dem arsenigsauren Natron verbleiben.

Bereitung der Maassflüssigkeiten.

§. 130. Wir haben nur zwei Flüssigkeiten, nämlich

1) zehntelarsenigsaures Natron und 2) Zehntel-Jodlösung.

Die Jodlösung wird genau, wie im vorigen Abschnitt (S. 232) gezeigt wurde, aus 12,7 Grm. reinem Jod in reinem Jodkalium zu 1 Litre gelöst, dargestellt.

Die Lösung des arsenigsauren Natrons wird auf die Jodlösung gestellt. Wenn die arsenige Säure rein ist, so stimmt die Lösung nach Atomgewichten bereitet, genau mit der Jodlösung. Es ist dann gleichgültig, welche der beiden Substanzen man als die Grundlage annehmen will.

Ueber die Haltbarkeit der arsenigsauren Natronlösung sind mehrmal Bedenken erhoben worden, da sich Fälle zeigten, wo dieselbe rasch in Arseniksäure überging. Die Ursache dieser Verderbniss ist jetzt ermittelt und kann vollkommen vermieden werden.

Ich besass eine Arseniklösung, welche seit 4 Jahren ihren Titre behalten hatte und welche mit salpetersaurem Silberoxyd nur den licht canariengelben aber keinen braunen Niederschlag gab. Es wurde nun aus einer neuen Menge arseniger Säure eine Lösung bereitet und mit der älteren vereinigt. Nach drei Wochen waren beide verdorben und enthielten ansehnliche Mengen Arseniksäure. Als die letzte arsenige Säure sublimirt wurde, zeigten sich die äussersten Krusten des Sublimats roth, und diese Farbe verlor sich nach Innen zu immer mehr, bis die innersten Theile ganz weiss erschienen. Es enthielt also die arsenige Säure einen Antheil Schwefelarsenik, der sich im kohlensauren Natron zu Schwefelarsenik-Schwefelnatrium löst und durch seine Oxydirbarkeit die anderen Mengen ansteckt.

Es ist unerlässlich, dass sowohl die arsenige Säure, als das anzuwendende kohlensaure Natron vollkommen frei von oxydablen Stoffen, wie Schwefelarsenik, Schwefelnatrium, schwefligsaures Natron, seien. Beim kohlensauren Natron prüft man es in der Lösung mit Stärke und Jodlösung, von welcher der erste Tropfen eine bleibende Bläuung erzeugen muss; die arsenige Säure prüft man durch eine starke Erhitzung bis zur anfangenden Sublimation. Man nimmt dieselbe in zwei auf einander pas-

senden Porzellanschalen vor, und erhitzt die untere bis ein Theil der arsenigen Säure sublimirt. Nach dem Abkühlen betrachtet man, ob die obere Schale einen rein weissen oder röthlichen Anflug zeige. Das Schwefelarsenik ist flüchtiger als die arsenige Säure und sublimirt deswegen zuerst. Was zuletzt übergeht ist reine arsenige Säure. Es liesse sich wohl ein Verfahren ausfinden, das Schwefelarsen zu zersetzen, etwa durch eine Sublimation mit etwas Eisenoxyd, allein da im Handel wirklich reine arsenige Säure vorkommt, so umgeht man gern eine solche Untersuchung mit einem so giftigen Körper.

Die arsenige Säure muss auch vollkommen flüchtig sein, was durch Erhitzen auf einem Platinbleche oder Tiegel erkannt wird. Ist man genöthigt, eine pulverige arsenige Säure, auf deren Reinheit man sich nicht verlassen kann, anzuwenden, so muss man eine Sublimation vornehmen. Diese geschieht ganz gefahrlos in einem Glaskolben, der in einem Sandbade erhitzt wird. Die oberen Theile des Kolbens müssen gegen das Feuer geschützt sein, weil die arsenige Säure leicht schmilzt und wieder herunterrinnt. Man giebt langsames immer mehr verstärktes Feuer und lässt im Sandbade erkalten. Den Kolben sprengt man mit einer Sprengkohle unterhalb des Anfluges ab, lässt die Krusten mehrere Tage bedeckt stehen, wo sie sich leichter vom Glase lösen, und löst die sublimirte arsenige Säure mit der Vorsicht vom Glase los, dass keine Glassplitter hinein kommen, die von der glasigen Säure gar nicht leicht unterschieden werden können. Die reine Säure zerreibe man sogleich zu einem feinen Pulver, damit man diese unangenehme Arbeit nicht mehrmal zu verrichten habe, und bewahre sie in gut verschlossenen und bezeichneten Gläsern auf. Dass man die Sublimation in einem mit Schiebfenster verschlossenen Arbeitsorte vornehme, und auch bei Pulvern das Einathmen des Staubes vermeide, bedarf kaum angedeutet zu werden.

Das Atomgewicht des Arsenikmetalles ist 75; dazu kommen noch 3 At. Sauerstoff = 24, so dass das Atom der arsenigen Säure 99 ist. Da aber dieselbe zwei Atome Sauerstoff aufnimmt, so ist zu einer Zehntellösung nur die Hälfte von einem Zehntelatom oder $\frac{9,9}{2} = 4,95$ Grm. abzuwägen und zu einem Litre in einfach kohlensaurem Natron zu lösen. Man bringe das gewogene Pulver in eine Kochflasche, gebe 10 bis 12 Grm. reines krystallisirtes kohlensaures Natron und etwa 200 CC. Wasser hinzu, und bewirke die Lösung durch Erhitzen bis zum gelinden Kochen. Die Kohlensäure entweicht erst jetzt lebhaft, das schwimmende Pulver sinkt unter und der pulverige Antheil vermindert sich zusehends. Man füge noch einmal 12 Grm. krystallisirtes kohlensaures Natron, im Ganzen also 20 bis 25 Grm., hinzu und koche bis zur vollständigen Lösung unter Ersatz des verdunsteten Wassers. Man verdünne mit kaltem Wasser, filtrire in die Litreflasche und fülle diese endlich an, indem man mit dem Rest des Wassers das Filtrum vollkommen auslaugt.

Die Lösung des arsenigsauren Natrons muss durch die Jodlösung

geprüft werden. Man pipettire 10 CC. Arseniklösung in ein Becherglas, setze etwas Stärkelösung hinzu und lasse die Zehnteljodlösung aus der Stehbürette einfliessen bis der letzte Tropfen blau macht. Wenn es an kohlensaurem Natron fehlt, so erscheint die blaue Farbe früher. Es muss deshalb geprüft werden, ob die blaue Farbe nach Zusatz von kohlensaurem Natron nicht mehr verschwinde. Tritt dies ein, so fahre man mit dem Zusatze der Jodlösung fort, bis die blaue Farbe nicht mehr durch kohlensaures Natron verschwindet.

Bei einem geringen Ueberschuss von kohlensaurem Natron verschwindet die blaue Farbe nur sehr langsam, bei grösserem Ueberschuss rasch und sicher. Man muss auch seine Natronlösung mit Stärke und Jodlösung prüfen, inwiefern sie allein im Stande wäre, die blaue Farbe zu zerstören.

Hat man auf 10 CC. der arsenigsauren Natronlösung genau 10 CC. Jodlösung verbraucht, so ist die arsenige Säure rein, und man kann die ganze Menge verbrauchen, ohne noch einmal den Titre zu nehmen. Bei wirklich reiner sublimirter Säure ist der Chlorkalkfabrikant der Jodlösung gar nicht mehr bedürftig und kann mit der Arseniklösung allein alle chlorometrischen Proben machen.

Statt der arsenigen Säure könnte man sich mit gleichem Erfolge einer Auflösung von Brechweinstein in Natronweinstein und kohlensaurem Natron, und ebenso einer Auflösung von Zinnchlorür in Natronweinstein und kohlensaurem Natron bedienen. Die letztere Lösung ist nicht haltbar, sondern der Oxydation unterworfen, und dadurch unbrauchbar. Die Antimonlösung ist ebenfalls unbrauchbar, weil sie nach längerem Stehen Absätze in der Flasche macht und beim Gebrauch durch Bildung von metaantimonsaurem Natron trübe wird. Es ist deshalb unter den einzig möglichen Körpern dieser Art keine Wahl übrig, und das arsenigsaure Natron muss beibehalten werden.

Das Jodkaliumstärkepapier.

§. 131. Eine frisch bereitete klare Stärkelösung versetze man mit etwas reinem Jodkalium, ziehe sehr weisses dichtes Filtrirpapier durch diese Lösung, lasse dasselbe trocknen und bewahre diese Papierstreifen in einem Glase mit Glasstopfen auf. Penot hatte ein Papier aus Stärkelösung mit einer aus Jod und kohlensaurem Natron bereiteten Jodnatriumlösung angegeben. Ein solches Papier wird auch durch Säuren blau, weil es sogenanntes jodigsaures Natron enthält. Wenn nun gleich bei der Chlorometrie saure Flüssigkeiten nicht vorkommen, so ist doch gar kein Grund vorhanden, zu diesem Zwecke nicht das chemisch reine und immer vorhandene Jodkalium anzuwenden. Man sorge aber dafür, dass an diesem Papiere keine trockene, unbenetzte Stellen bleiben, weil man durch diese

sehr leicht irre geleitet werden kann, da man in ihnen nur gewöhnliches Papier betupft, welches keine Reaction geben kann. Das präparirte Papier wird sehr leicht gelblich und unscheinbar. Es ist bloss eingeführt, um das öftere Kochen der Stärke zu umgehen. Da wir aber jetzt in dem mit Kochsalz gesättigten Stärkepräparat (S. 235) ein immer vorhandenes Reagenz haben, so bereitet man sich ein solches Papier viel leichter dadurch, dass man etwas dieser Stärkelösung mit einigen Tropfen Jodkaliumlösung versetzt, und auf einem Porzellanteller weisses Filtrirpapier damit tränkt. Die Reaction ist weit reiner und empfindlicher, als auf dem getrockneten Stärkepapier.

Die chlorometrische Operation.

§. 132. Man hat das Chlor immer in einer alkalischen Lösung, sei es nun von Kalk oder von kohlensaurem Natron oder Kali. Nachdem man die zu prüfende Substanz in Lösung gebracht hat, lässt man die zehntel-arsenigsaure Natronlösung aus der Bürette einfliessen und prüft von Zeit zu Zeit mit einem eingetauchten Glasstabe, ob die Flüssigkeit noch das Jodkaliumstärkepapier bläue. An der Intensität der hervorgebrachten Farbe erkennt man, ob man noch weit von dem Ziele entfernt sei, und ob man noch im Strahl oder tropfenweise zufliessen lassen solle. Die immer mehr abnehmende Tiefe der blauen Farbe ist ein vortreffliches Zeichen, welche bei einiger Uebung die wirkliche Zahl der Betupfungen sehr vermindert. Gegen Ende giebt man tropfenweise zu und betupft zwischen jedem Zusatz. Sobald das Reagenzpapier nicht mehr gebläut wird, ist kein ungebundenes Chlor mehr vorhanden und die Operation beendigt.

Nun kann man aber doch leicht eine Operation überstürzen, wenn man nicht die nothwendige Ruhe und Geduld hat. Diesen Fehler kann man in verschiedener Weise verbessern.

Man macht sich eine solche Auflösung, dass man zwei oder drei Prüfungen vornehmen könne. Von der ersten Operation weiss man annähernd, bis zu welchem Punkte man mit Sicherheit gehen könne, so dass man nur einen kleinen Raum der Bürette tropfenweise durchzuarbeiten hat; oder man misst rückwärts mit Zehntel-Jodlösung, die der Lösung der arsenigen Säure äquivalent ist. Man setzt alsdann erst Stärkelösung zu, und dann Zehntel-Jodlösung, bis die blaue Farbe stehen bleibt. Die Tüpfeloperation ist dann in eine normale verwandelt, bei der man nur zuzusehen hat. Man zieht die Jodlösung von der Arseniklösung ab und berechnet den Rest auf Chlor.

Mit dem arsenigsauren Natron kann man alle Bestimmungen machen, welche in dem vorigen Abschnitt dem unterschwefligsauren Natron übertragen worden sind. Jedoch ist zu bemerken, dass bei den Destillationsanalysen das entwickelte Chlor nicht so sicher durch arsenigsaures Natron

als durch Jodkaliumlösung aufgenommen wird, und dass sehr leicht Chlorgas durch eine 6 Zoll hohe Säule Flüssigkeit unverschluckt durchgeht. Man muss also eine ganz andere Absorptionsvorrichtung anwenden, in welcher das durchgegangene Chlor Zeit hat, sich allmälig zu binden.

Schlägt man gemessene Mengen arsenigsaures Natron zur Absorption vor, so muss man den Ueberschuss mit Jodlösung zurück messen; wendet man aber zur Absorption kohlensaures Natron an, so kann man das Chlor in einer Operation mit der Arseniklösung durch Betupfung bestimmen, und hier wäre bei sich oft wiederholenden technischen Arbeiten die Ersparung des Jodkaliums zu erwähnen, die jedoch gegen die weit sichere Bestimmung der andern Methode nicht in Anschlag kommt. Es werden deshalb hier auch alle früher dem arsenigsauren Natron übertragenen Bestimmungen wegfallen, bei denen die Methode keinen besondern Vortheil gewährt.

---

§. 133. Chlor.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	1 CC. Arseniklösung ist gleich
122. Chlor	Cl	35,46	0,003546 Grm.

1000 CC. Chlorglas (bei 0° und 760mm Bar.) wiegen 3,17 Grm.
1 Grm. Chlor „ „ „ „ „ füllt 315,457 CC.

Chlorwasser wird aus der Pipette in kohlensaures Natron einlaufen gelassen und dann mit arsenigsaurem Natron durch Betupfen in einer Operation bestimmt.

Die Zahlen sind genau dieselben, als wenn man das Chlorwasser in Jodkalium gegossen und mit zehntel-unterschwefligsaurem Natron bestimmt hätte.

Unterchlorigsaure Salze. §. 134.

(Bleichsalze, Labarraque'sche Flüssigkeit, *Eau de Javelle*, Chlorkalk.)

Namen.	Formel.	Atom-gewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Arsen-Lös. = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Arsenlösung ist gleich
123. Bleichsalze als freies Chlor betrachtet . . .	Cl	35,46	0,3546 Grm.	0,003546 Gr.

Das wichtigste der Bleichsalze ist der Chlorkalk. Derselbe hat für sich die Formel $ClO + CaO$. Er wird bereitet, indem Chlorgas in Kalkhydrat hineingeleitet wird, bis keins mehr aufgenommen wird. Es entsteht dadurch 1 Atom Chlorcalcium und 1 Atom unterchlorigsaurer Kalk.

$$2\,CaO + 2\,Cl = CaO\,ClO + CaCl.$$

Es kann also in der Wirklichkeit der Chlorkalk niemals ohne 1 Atom Chlorcalcium vorkommen.

Die bleichende Wirkung des Chlorkalks ist gleich seinem Gehalt an unterchloriger Säure ClO, und zwar wirkt das Chlor eben so stark wie der Sauerstoff, oder die bleichende Wirkung ist doppelt so gross als die des Chlors, welches in der unterchlorigen Säure enthalten ist.

Für die Technik ist es ganz gleichgültig, ob die Bleichkraft von diesem oder jenem Stoffe herkommt, und da wir einen conventionellen Ausdruck für die Stärke des Chlorkalks annehmen müssen, so ist es am zweckmässigsten, denselben auf den Gehalt an wirksamem oder freiem Chlor zu stellen. In der That ist aber auch diese Wirkung genau gleich jener Menge Chlor, welche bei der Bereitung des Chlorkalks in den Kalk hineingeleitet wurde, indem das eine Atom Chlor, welches mit dem Calcium zu dem ganz unwirksamen Chlorcalcium vereinigt ist, den Sauerstoff des Atoms Kalk auf das andere Atom Chlor übertragen hat. Es ist also die Wirkung von $ClO = 2\,Cl$, welche zur Bereitung des Chlorkalks verwendet wurden. Wir haben also hierin ein Mittel, den höchsten möglichen Gehalt an wirksamem Chlor zu berechnen.

Der theoretisch reine Chlorkalk, zuzüglich des zum Löschen des Kalkes nöthigen 1 Atoms Wasser, ohne dessen Gegenwart sich kein Chlorkalk bildet, würde nach der Formel $ClO + CaO + CaCl + HO$ zusammengesetzt sein, und das Atomgewicht 135,92 haben. Hierin sind

2 At. wirksames Chlor = 70,92 enthalten. Dies beträgt $\frac{70{,}92 \times 100}{135{,}92}$ oder 52,16 Procent.

Ein Chlorkalk, welcher 52,16 Procent wirksames Chlor enthielte, wäre der absolut reine, wie er in der Wirklichkeit gar nicht vorkommt, da sich kein Chlorkalk vollkommen in Wasser löst. Es bietet uns aber diese Zahl den Anhaltepunkt für die Beurtheilung eines jeden Chlorkalkes.

Die Analyse der Bleichsalze mit arseniger Säure ist ungemein einfach und zuverlässig. Nachdem man die Flüssigkeit, wenn sie bereits in Lösung sind, abgemessen hat, lässt man Arseniklösung hinzu, bis das Betupfen eines Jodkaliumstärkepapiers keine blaue Flecken mehr erzeugt. Alsdann wird Stärkelösung zugesetzt und mit Jodlösung blau titrirt.

Bei Chlorkalklösung entsteht anfänglich ein Niederschlag, der aber durch ferneren Zusatz von Arseniklösung wieder verschwindet. Das Resultat ist ganz dasselbe, wenn man die Chlorkalklösung erst mit kohlensaurem Natron zersetzt und dadurch unterchlorigsaures Natron erzeugt. In der nun dauernd getrübten Flüssigkeit erkennt man die Stärkereaction mit der grössten Leichtigkeit.

Fester Chlorkalk bedarf einer besonderen Behandlung, um vollständig aufgeschlossen zu werden. Er bildet nämlich mit Wasser einen zähen Schlamm, von dem sich Theile sehr leicht aller Wirkung entziehen. Es muss also eine vollkommene Vertheilung des Chlorkalks vorausgehen.

Man bringt den gewogenen Chlorkalk in einen mit gutem Ausguss, der mit Talg bestrichen wird, versehenen Porzellanmörser, zerreibt ihn erst trocken, dann mit Wasser und schlämmt die aufgelockerten Theile in eine Mischflasche mit weitem Halse. Die am Boden des Mörsers bleibenden festen Theile werden zerrieben und abgeschlämmt, bis der Mörser ganz rein und leer ist. Man vollendet dann die Arbeit wie oben. Diese Flüssigkeit ist immer trübe, was aber die Erkennung der Jodreaction nicht verhindert.

Noch zweckmässiger bedient man sich einer Schüttelflasche mit Granaten. Man wäge 3 Grm. Chlorkalk ab, bringe sie in die Schüttelflasche und schüttele das Pulver mit wenig Wasser zu einem feinen Breie. Man verdünne und giesse in eine 300 CC. Flasche ab; dann schüttele man wieder den Rest und giesse immer wieder ab, so dass die Granaten zuletzt ganz rein und zum nächsten Gebrauche bereit in der Schüttelflasche zurück bleiben. Man fülle die 300 CC. Flasche bis an die Marke an, mische durch Umschütteln und lasse eine Zeit lang stehen. Der Niederschlag setzt sich rein ab, und man kann zweimal hinter einander jedesmal 100 CC. davon abgiessen und titriren. Die 100 CC. Flüssigkeit enthalten dann 1 Grm. Chlorkalk.

Von einem vorhandenen Chlorkalk wurden 3 Grm. durch Schütteln mit Granaten vertheilt, zu 300 CC. verdünnt, und davon zweimal 100 CC. besonders gemessen.

Die ersten 100 CC.	= 69,8 CC.	Arseniklösung
Dagegen	0,6 CC.	Jodlösung
	= 69,2 CC.	
Die zweiten 100 CC. durch Betupfen	= 69,2 „	
Die dritten 100 CC.	= 69,2 „	

Die machen nach den Tabellen 0,24538 Grm. Chlor = 24,538 Procent Chlor.

Der Chlorkalk wird meistens im Handel nach Gay-Lussac'schen Graden verkauft. Der 100 procentische Chlorkalk ist nach Gay-Lussac ein solcher, der 31,8 Procent Chlor enthält. Man kann deshalb die Grade leicht in Procente Chlor verwandeln, wenn man die Zahl der Grade mit 0,318 multiplicirt, und umgekehrt kann man die Procente in Gay-Lussac'sche Grade verwandeln, wenn man die Procente durch 0,318 dividirt. So würde der obige 24,538 procentische Chlorkalk $\frac{24,538}{0,318}$ oder 77,16 Gay-Lussac'sche Grade haben. Eine dies für alle 100 Grade berechnende Tabelle ist von Dr. L. Müller in Dingler's polytechnischem Journal Bd. 129, S. 287 mitgetheilt worden. Mit den Crelle'schen Rechentafeln kann man diese Berechnung nur eben abschreiben, wenn man die Zahl 318 aufschlägt. Allein auch durch Addition kann man diese Berechnung leicht ausführen, wenn man nur die Tabelle für die ersten 9 Zahlen hat, die hier folgen mag:

Zahl.	Mal 0,318.	Dividirt durch 0,318
1	0,318	3,1446
2	0,636	6,2892
3	0,954	9,4338
4	1,272	12,5784
5	1,590	15,7230
6	1,908	18,8676
7	2,226	22,0122
8	2,544	25,1568
9	2,862	28,3014

Wenn man $\frac{1}{0,318}$ oder 3,145 Grm. Chlorkalk abwägt, so sind die verbrauchten CC. Arseniklösung unmittelbar Gay-Lussac'sche Grade.

Die Labarraque'sche Bleichflüssigkeit besteht aus unterchlorigsaurem Natron und kohlensaurem Natron. Man pipettire ein bestimmtes

Maass davon ab, und vollende die Bestimmung unter der Bürette. Ebenso das *Eau de Javelle*, welches mit kohlensaurem Kali bereitet ist.

Es muss hier der besondere Vorzug der Arseniklösung vor dem unterschwefligsauren Natron hervorgehoben werden. Lässt man Chlorwasser in eine Lösung von kohlensaurem Natron fliessen, und setzt dann Jodkalium hinzu, so bekommt man mit unterschwefligsaurem Natron eine ganz andere Zahl, als wenn man das Chlorwasser in Jodkalium allein leitet. Bei arsenigsaurem Natron macht die Gegenwart von kohlensaurem Alkali gar keine Störung, und da dies bei Bleichsalzen niemals fehlt, so ist die Analyse mit Arsenik viel bestimmter und schärfer. Das Sättigen des kohlensauren Alkalis in Bleichsalzen ist gar nicht auszuführen, weil sich beim kleinsten Ueberschuss der Säure, selbst stellenweise sogleich, Chlor entwickelt.

Die Analyse mit arsenigsaurem Natron, wenn man das Chlor in kohlensaurem Natron aufnimmt, giebt genau dieselben Zahlen, wie das unterschwefligsaure Natron, wenn man das Chlor in Jodkalium auffängt. Diese Zahlen sind die richtigen, und es folgt daraus, dass das unterschwefligsaure Natron bei Gegenwart von kohlensauren Alkalien unrichtige Zahlen giebt.

Die Zusammensetzung der unterchlorigen Säure selbst kann ebenfalls nach diesem Verfahren bestimmt werden. Da man dieselbe nicht wägen kann, so leitet man eine unbestimmte Menge unterchlorigsaures Gas in eine gemessene Menge Arseniklösung hinein. Die unterchlorige Säure wird am leichtesten entwickelt, wenn man eine verdünnte ganz reine Salpetersäure in eine überschüssige Menge einer Chlorkalklösung unter beständigem Umschütteln aus einer feinen Spitze einer Glasröhre fliessen lässt und durch eine sehr gelinde Erwärmung im Wasserbade die Entwickelung des Gases bewirkt. Dasselbe wird von dem arsenigsauren Natron absorbirt, welches im Ueberschuss vorhanden ist. Man ergänzt die Flüssigkeit mit destillirtem Wasser bis zu 300 CC. Davon sticht man 100 CC. mit der Pipette heraus, und bestimmt die überschüssige arsenige Säure mit Jodlösung in bekannter Weise. Man erhält dadurch den oxydirenden Werth der Verbindung in Chlor ausgedrückt. Wie erwähnt wurde, ist in dieser Verbindung der Sauerstoff dem Chlor an Wirkung ganz gleich.

Die zweiten 100 CC. übersättigt man mit Salpetersäure und misst den Chlorgehalt durch Zehntel-Silberlösung. Man erhält so den wirklichen Chlorgehalt aus der Menge des zur Fällung verbrauchten Silbers. Auch kann man das Chlorsilber in bekannter Art auswaschen und wägen.

Es zeigt sich nun, dass der mit Silber bestimmte Chlorgehalt nur halb so gross ist, als der chlorometrisch bestimmte.

In gleicher Art können die übrigen Sauerstoffverbindungen des Chlors analysirt werden. Es ist nur die eine Bedingung zu leisten, dass die Verbindungen rein seien und kein beigemischtes Chlor enthalten. Die chlorige Säure, ClO_3, wird in der Art dargestellt, dass man ein Gemenge

von 15 Thln. feingeriebener arseniger Säure und 20 Thln. gepulverten chlorsauren Kalis, mit Wasser zu einem flüssigen Teige angemacht, mit einem Gemische aus 60 Thln. Salpetersäure von 1,33 specif. Gewicht und 20 Thln. Wasser übergiesst, das Gemenge in einen Kolben von 300 bis 400 CC. Capacität giebt, welcher damit bis zum Halse angefüllt werden muss, und ein Glasrohr damit in Verbindung bringt. Die Entwickelung beginnt bei 20° R. (25° Cent.) und es darf die Erwärmung im Wasserbade zu 36 bis 40° R. (45 bis 50° Cent.), aber nicht höher gesteigert werden. Die Operation ist beendigt, wenn das Gemenge im Kolben sich entfärbt. Die anzuwendende Salpetersäure muss frei von Salzsäure und Schwefelsäure sein, welche heftige Erschütterungen des Apparates veranlassen. Man erhält den chlorometrischen Werth durch die Oxydation der arsenigen Säure und den Chlorgehalt durch Bestimmung mit Silber.

Wenn die Chlorsäure noch einer Bestimmung bedürfte, so könnte es ebenfalls nach dieser Methode geschehen. Eine Portion chlorsaures Kali mit starker Salzsäure durch Kochen zersetzt, giebt den Chlorgehalt und Sauerstoffgehalt chlorometrisch als Chlor gemessen. Zersetzt man eine gleich grosse Menge chlorsaures Kali durch vorsichtiges Glühen und bestimmt den zurückbleibenden Chlorgehalt mit Silber, so erhält man den wirklichen Gehalt an Chlor. Derselbe ist nur der sechste Theil von dem chlorometrisch gemessenen.

Schwefelwasserstoff.

(Sulfhydrometrie.)

1 CC. $^1/_{10}$ arsenigsaures Natron = 0,00255 Grm. SH.

§. 135. 1 At. arsenige Säure und 3 At. Schwefelwasserstoff zersetzen sich in 1 At. Schwefelarsenik und 3 At. Wasser:

$$AsO_3 + 3SH = AsS_3 + 3HO.$$

Diese Zersetzung ist so bestimmt, dass sie sogar zur Gewichtsanalyse angewendet wird. Das Schwefelarsenik ist das Aequivalent von 3 At. Schwefelwasserstoff. Schwefelarsenik kann jedoch nicht gut in kleinen Mengen mit Sicherheit gewogen und bestimmt werden. Dagegen finden wir die Menge des im Schwefelarsenik vorhandenen Schwefels und Arseniks leicht durch Messen der nicht gefällten arsenigen Säure. Die Operation führt sich dann in folgender Weise aus.

Man lässt aus der Bürette eine bestimmte Menge der Zehntel-Arseniklösung in ein 300 CC. Glas einfliessen, und lässt das mit der Pipette gemessene Schwefelwasserstoffwasser direct hineinfliessen. Man be-

merkt meistens gar keine Farbenveränderung, bei concentrirtem Schwefelwasserstoffwasser eine schwach gelbe Färbung. Man schüttelt tüchtig um, giebt einige Tropfen reiner Salzsäure hinzu, so dass die Flüssigkeit entschieden sauer wird, was man mit blauem Lackmuspapier feststellt. Es entsteht sogleich ein Gerinnsel von gefälltem Schwefelarsenik und die Flüssigkeit wird vollkommen farblos. Sie darf nicht nach Schwefelwasserstoff riechen. Man füllt die 300 CC.-Flasche bis an die Marke mit Wasser an, was nicht ausgekocht zu sein braucht, da weder das Schwefelarsenik, noch die überschüssige arsenige Säure vom freien Sauerstoff verändert werden. Man filtrirt durch ein trockenes Filtrum in ein trockenes Glas, prüft vorläufig, ob das klare Filtrat mit Schwefelwasserstoff noch einen gelben Niederschlag erzeugt, also noch arsenige Säure enthalte, was nothwendig ist, misst 100 CC. vom Filtrat ab, bringt sie in einen Mischkolben, sättigt die freie Säure mit hineingeworfenem Pulver von doppelt kohlensaurem Natron, setzt Stärkelösung hinzu und misst die vorhandene arsenige Säure mit Jodlösung ab. Man wiederholt den Versuch mit anderen 100 CC. desselben Filtrats. Beide Resultate müssen fast absolut stimmen, wenigstens dürfen die Differenzen nicht grösser als $^1/_{10}$ CC. sein.

Ein Versuch, ob die Messung der arsenigen Säure ohne Abscheidung des Schwefelarseniks geschehen könne, gab die bestimmte Antwort, dass dies nicht geschehen könne. Das Schwefelarsenik löst sich nach und nach in der nothwendig alkalischen Flüssigkeit auf und giebt falsche Resultate. Das Nachbleichen der Jodstärke dauert dann sehr lange, während bei der reinen arsenigen Säure das erste Bleiben der blauen Farbe entscheidend ist.

Diese Bestimmungsart, welche ich bloss zur Controle der gewöhnlichen Methode erdacht hatte, bietet so viele Garantien und Vorzüge, dass ich sie an die Stelle der gewöhnlichen Methode setzen zu können glaube. Vom ersten Augenblick des Vermischens ist der Schwefelwasserstoff ausser aller Gefahr des Oxydirens und Verflüchtigens. Die alkalische Lösung der arsenigen Säure verschluckt das Schwefelwasserstoffgas mit grosser Lebhaftigkeit und bindet es augenblicklich. Sobald man mit Säure das Schwefelarsen gefällt hat, ist die Flüssigkeit und der Niederschlag ganz unveränderlich an der Luft geworden und man kann mit Ruhe fortarbeiten. Die Bestimmung der nicht gefällten arsenigen Säure und somit auch die der fehlenden, bietet die grösste Schärfe dar, da dieser Körper mit sich selbst gemessen wird und die Messung mit der Jodreaction endigt.

Endlich ist es noch als ein Vorzug anzusehen, der durch Verwandlung der directen Methode in eine Restmethode erlangt wurde, dass die Beendigung der Operation zwischen denselben Körpern wie bei allen anderen Analysen dieses Abschnitts stattfindet.

Die Berechnung der Resultate nach dieser Methode giebt zu einer Erläuterung der diesem Capitel vorangestellten Zahl Veranlassung.

Wenn arsenige Säure ($AsO_3 = 99$) oxydirt wird, wie in allen ande-

ren Analysen dieses Abschnitts, so nimmt sie 2 At. Sauerstoff auf, da Arseniksäure AsO_5 ist. Es ist deshalb nicht der zehnte Theil des Atomgewichts, sondern die Hälfte des zehnten Theils oder 4,95 Grm. arsenige Säure zu einem Litre gelöst worden. Wenn hingegen arsenige Säure durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird, so giebt sie 3 At. Sauerstoff ab; sie wirkt also $1\frac{1}{2}$ mal so stark, als im ersten Falle, nämlich wie 3 : 2; folglich muss auch das Atomgewicht des Schwefelwasserstoffs anderthalb mal in Anrechnung gebracht werden. $1\frac{1}{2} \times 0,0017$ ist aber 0,00255.

Zur vergleichenden Prüfung beider Methoden wurden folgende Versuche gemacht. Titre: 10 CC. arsenigs. Natron = 38,5 CC. Jodlösung.

Zu 10 CC. Arseniklösung wurden 20 CC. Schwefelwasserstoffwasser gefügt, umgeschüttelt, nach einigen Augenblicken Salzsäure bis zur sauren Reaction hinzugefügt, zu 300 CC. verdünnt, filtrirt, vom Filtrat 100 CC. mit doppelt kohlensaurem Natron versetzt und mit Jodlösung gemessen.

1) 100 CC. = 11 CC. Jodlösung,
2) 100 „ = 11 „ „
3) 50 „ = 5,5 „ „

also 300 CC. = 33 CC. Jodlösung. Diese von 38,5 abgezogen, lassen 5,5 CC. Reducirt man diese auf arsenigsaures Natron nach dem vorstehenden Titre, so sind sie = 1,43 CC., und diese mit 0,00255 multiplicirt geben 0,0036465 Grm. Schwefelwasserstoff.

Eine Wiederholung desselben Versuchs mit denselben Mengen gab genau dasselbe Resultat.

Es wurden nun 10 CC. Arseniklösung mit 40 CC. Schwefelwasserstoffwasser versetzt, und dann wie oben behandelt.

100 CC. = 9,2 CC. Jodlösung,
50 „ = 4,6 „ „
50 „ = 4,6 „ „

also 300 CC. = 27,6 CC. Diese von 38,5 CC. abgezogen, lassen 10,9 CC. übrig, diese auf arsenigsaures Natron reducirt geben 2,8311 CC., und diese mit 0,00255 multiplicirt geben 0,007219 Grm SH, also in 20 CC., zu Vergleich mit obigem Resultat, 0,003609 Grm. SH.

Zum Vergleich wurden 20 CC. Schwefelwasserstoffwasser nach Dupasquier (S. 259) direct mit Jodlösung blau titrirt und davon gebraucht

1) unverdünnt . . . . . 6,8 CC. Jodlösung,
2) verdünnt . . . . 8,6 „ „
3) verdünnt und mit doppelt kohlensaurem Natron . . 8,7 „ „

Diese drei abweichenden Zahlen berechnen sich zu

1) 1,766 CC. Arseniklös. = 0,0030022 Grm. SH,
2) 2,2338 „ „ = 0,003797 „ „
3) 2,260 „ „ = 0,003842 „ „

Es liegt demnach die mit Fällung von Schwefelarsenik erhaltene

Zahl inmitten der mit directer Fällung erhaltenen Resultate. Das leidige Nachbleichen der direct mit Jodlösung behandelten Flüssigkeiten macht es ganz unmöglich zu erkennen, an welchem Punkte man stehen bleiben soll und abzulesen hat. Im Allgemeinen giebt die directe Bestimmung des Schwefelwasserstoffs mit Jodlösung höhere Resultate, als die Fällung mit arseniger Säure.

Vergleichen wir den inneren Werth beider Methoden, so beruht jene von Dupasquier auf einer Voraussetzung; jene durch Fällung von Schwefelarsenik beruht auf einer Gewichtsanalyse, da die arsenige Säure der Normalflüssigkeit abgewogen ist, und jede Bestimmung von arseniger Säure auf dieselbe Gewichtsbestimmung zurückführbar ist. Man könnte noch mehrere ähnliche Analysen ausdenken, welche in gleicher Art auf eine Gewichtsanalyse gegründet wären. Beispielsweise: Wenn man das Schwefelwasserstoffwasser mit Zehntel-Normal-Silberlösung vermischte, und im Filtrat das nicht gefällte Silber durch titrirte Kochsalzlösung bestimmte; oder wenn man mit Kupferchloridlösung fällte, und den Rest des Kupfers nach einer der vielen Kupferanalysen, z. B. mit Jodkalium, bestimmte; oder wenn man mit alkalischer Bleilösung absorbirte, und im Filtrate den Rest des Bleies durch Chromsäure oder Kleesäure fällte und bestimmte. Aber alle diese Methoden haben nicht nur keinen Vorzug gegen die Arsenikanalyse, sondern stehen noch bedeutend zurück, indem, z. B. bei Silber, eine Fällung stattfindet, die viele Uebung und Zeit erfordert, bei Kupfer ein sehr leicht oxydirbarer Niederschlag gebildet wird, bei Blei die Empfindlichkeit gegen atmosphärische Kohlensäure und eine Auswaschung hinzukommt. Es dürfte demnach die empfohlene Schwefelwasserstoff-Bestimmung als ein Fortschritt in der Sulfohydrometrie betrachtet werden können.

Von besonderem Nutzen ist die Methode bei Bestimmung gasförmigen Schwefelwasserstoffs, weil die alkalische Arseniklösung dieses Gas sehr vollständig bindet. Man kann jedoch auch das Gas von verdünntem ätzendem Alkali absorbiren lassen und nachher die Arseniklösung hinzufügen.

Um den Schwefelwasserstoffgehalt des gewöhnlichen Leuchtgases quantitativ nach dieser Methode zu bestimmen, wurde der nebengezeichnete Apparat (Fig. 96) und das zu beschreibende Verfahren angewendet.

Das Gas wurde aus dem gewöhnlichen Brenner *a* eines Wohnzimmers hergenommen. In die Oeffnung, worin der eiserne Brenner steckte, wurde eine gebogene Glasröhre mit Kork luftdicht eingesetzt und ein dünnes Kautschukrohr darüber gezogen, welches die Gasleitung mit den Absorptionsgefässen verband. Es sind dies zwei kleine Setzkölbchen *b* und *b'*, die mit einer verdünnten, aber sehr reinen Aetznatronflüssigkeit halb gefüllt sind. Diese Flüssigkeit muss, nach vorheriger Sättigung mit Salzsäure, durch Stärkezusatz und Jodlösung geprüft werden, ob sie frei von schädlichen Stoffen, Schwefelnatrium, unterschwefligsaurem oder schwefligsaurem Natron ist. Alle diese Körper entfärben Jodstärke. Es muss also der erste Tropfen Jodlösung die Probe blau färben. Eine mit

Wasser gefüllte Woulff'sche Flasche, *C*, die man auch durch jeden messenden Gasbehälter ersetzen kann, saugt das Gas durch Ausfliessen von Wasser an, und die in Litreflaschen (*d*) gemessene Menge des ausfliessenden Wassers zeigt den cubischen Raum des durch die Aetznatronlauge gegangenen Gases an. Man kann Wärme und Luftdruck in speciellen Fällen notiren und beachten. Nachdem man die Kautschukröhren bis an den Apparat mit Gas gefüllt hat, verbindet man beide, öffnet den

Fig. 96.



Schwefelwasserstoffbestimmung im Leuchtgas.

Wasserhahn an der grossen Flasche und lässt das Gas circuliren. Der luftdichten Beschaffenheit aller Verbindungen muss man sich vorher durch bekannte Operationen versichert haben. Das Gas dringt in kleinen Blasen durch die beiden Kölbchen und giebt auf diesem Wege seinen Schwefelwasserstoffgehalt vollständig ab, und zwar schon in der ersten Flasche *b*. Als ich drei Flaschen vorgelegt hatte, waren die zweite und dritte selbst bei sehr starkem Strom ganz frei von Schwefelwasserstoff, und es dient also hier die zweite nur zur Sicherheit, dass kein Gas verloren gegangen ist. Man lässt das Wasser tropfenweise rasch aus

der Flasche fallen. Nachdem man 3 bis 4 Litre Wasser hat ausfliessen-gelassen, unterbricht man die Operation und geht an die Bestimmnng.

Man öffnet zuerst die letzte Flasche b', lässt 5 CC. zehntelarsenigsaure Natronlösung zufliessen und übersättigt schwach mit Salzsäure. Bleibt die Flüssigkeit ungefärbt und ungetrübt, so ist kein Schwefelwasserstoff in dieser Flasche. Man öffnet dann die erste Flasche b, lässt 10 CC. Arseniklösung hinzu und übersättigt mit Salzsäure. Es wird in den entsprechenden Fällen ein Gerinnsel von gelbem Schwefelarsenik entstehen. War auch in der zweiten Flasche b' eine Trübung bei zu raschem Durchgehen des Gases, so vereinigt man beide Flaschen, notirt aber auch die in beiden zugesetzten Mengen der Arseniklösung. Man füllt nun eine 300 CC.-Flasche mit der sauren und trüben Flüssigkeit an, und filtrirt dann ab; von dem Filtrat misst man zweimal 100 CC. Flüssigkeit ab, übersättigt schwach mit kohlensaurem Natron und titrirt mit Stärke und Jodlösung blau, oder man filtrirt die ganze Menge, wäscht aus, übersättigt mit kohlensaurem Natron und bestimmt wie oben.

Aus dem eben beschriebenen Apparat wurden 6 Litre Wasser ausfliessen gelassen und es waren also 6 Litre Gas durch die Absorptionsgefässe circulirt. Diese waren mit verdünntem Aetzkali gefüllt. Nur die erste Flasche enthielt Schwefelwasserstoff, die beiden folgenden (es waren diesmal drei) blieben ganz frei davon. Es wurden 5 CC. Arseniklösung hinzugelassen und mit Salzsäure übersättigt. Es entstand ein ziemlich bedeutender flockiger Absatz von Schwefelarsenik. Das Ganze wurde filtrirt, und in dem mit kohlensaurem Natron übersättigten Filtrat die noch vorhandene arsenige Säure mit Jodlösung (Titre; 5 CC. Arseniklösung = 12,5 CC. Jodlösung) bestimmt. Es wurden 3,15 CC. Jodlösung gebraucht. Diese berechnen sich zu 1,26 CC. Arseniklösung. Ziehen wir diese von den zugegebenen 5 CC. ab, so bleiben 3,74 CC. Arseniklösung als Maass des Schwefelwasserstoffs. $3{,}74 \times 0{,}00255$ giebt 0,009537 Grm. Schwefelwasserstoff in 6 Litre gemeinen Steinkohlengases. Ich machte noch einen Versuch, das Leuchtgas direct durch Jodlösung hindurchgehen zu lassen, und theile den Verlauf dieser Operation mit.

Von den drei Absorptionsflaschen enthielt die erste eine gemessene Menge Jodlösung, die beiden folgenden Stärkelösung mit Wasser verdünnt. Als das Gas durchströmte, färbte sich die zweite Flasche blau von dem aus der ersten Flasche übergerissenen Joddampfe, die dritte Flasche blieb aber farblos, zum Beweis, dass Stärkelösung kein Jod flüchtig hindurchgehen lässt.

In der ersten Flasche schied sich allerdings auch Schwefel aus, allein es entstand aus anderen flüchtigen Substanzen des Leuchtgases mit dem Jod ein Gerinnsel und ein theerartiger Absatz an den Wänden der Flasche, dass man hier eine normale Zersetzung nicht voraussetzen konnte. Eine Messung des rückständigen Jods gab auch ein weit höheres Resultat, als die Fällung durch Arseniklösung. Ich halte deshalb diese Methode für nicht anwendbar.

Fällungsanalysen.

Allgemeines.

§. 136. Die Fällungsanalysen umfassen solche Arbeiten, wo aus der Maassflüssigkeit und der zu bestimmenden Substanz durch doppelte Zersetzung ein unlöslicher Körper ausgeschieden wird. Bei vollständigen Fällungen ist das Ende der Operation eingetreten, wenn durch einen ferneren Zusatz der Maassflüssigkeit keine Fällung mehr stattfindet. Dies wird entweder dadurch gefunden, dass in der meistens durch Schütteln abgeklärten Flüssigkeit durch einen Tropfen der Maassflüssigkeit keine sichtbare Trübung mehr veranlasst wird, wie bei der Bestimmung des Silbers durch Chlormetalle und umgekehrt, oder dass das Fällungsmittel durch eine Reaction als im Ueberschusse vorhanden nachgewiesen wird, wie bei der Fällung der Phosphorsäure durch essigsaures Eisenoxyd (Reagenz: Blutlaugensalz), bei der Fällung des Zinkoxydes durch Schwefelnatrium (Reagenz: Nitroprussidnatrium oder alkalische Bleilösung). Alle Fällungsanalysen dieser Art haben das Unangenehme, dass man mit einer trüben Flüssigkeit arbeitet. Wenn der Niederschlag die Eigenschaft hat, sich zu ballen, so kann die Flüssigkeit häufig durch Schütteln geklärt werden. Es sind aber überhaupt nur solche Fällungen bis zu Ende zu führen, wo der Niederschlag diese Eigenschaft besitzt, wie Chlorsilber, Cyansilber. Sind die Niederschläge pulverig, und setzen sie sich langsam ab, so kann die Fällung gar nicht zur Maassanalyse verwendet werden, und wir müssen deshalb mehrere der schärfsten Fällungen, wie der Schwefelsäure durch Barytsalze und umgekehrt, des Kalkes durch Kleesäure und ähnliche, für unsere Zwecke verloren geben, weil wir das Ende der Operation nicht erkennen können.

Eine andere Art, die vollendete Zersetzung zu erkennen, besteht darin, dass man dem zu fällenden Körper einen Stoff zusetzt, welcher mit den Fällungsmitteln einen gefärbten Niederschlag giebt, wo aber die Fäl-

lung des freiwillig zugesetzten Körpers erst dann eintreten kann, wenn die Fällung des zu messenden bereits vollendet ist. Wenn man den Chlormetallen etwas chromsaures Kali zusetzt, so wird durch die messende Silberlösung erst Chlorsilber gefällt, und etwa entstandenes rothes chromsaures Silberoxyd verschwindet, so lange als noch Chlormetall vorhanden ist. Sobald aber alles Chlorsilber gefällt ist, zeigt sich die röthliche Färbung des chromsauren Silberoxyds. Bei der Fällung der Schwefelsäure durch Bleisalze entsteht eine gelbe Färbung von Jodblei nach der Fällung der Schwefelsäure, wenn man eine kleine Menge Jodkalium den schwefelsauren Salzen vorher zugesetzt hat. Eine solche blos zur Anzeige zugesetzte Substanz heisst Indicator.

Im Ganzen sind unsere Mittel in diesem Felde noch sehr beschränkt.

Ein ganz besonders günstiges Verhältniss findet statt, wenn der gebildete Niederschlag sich mit der zu zersetzenden Substanz in einem Atomverhältnisse zu einer löslichen Substanz verbindet. In diesem Falle wird das Fällungsmittel nur bis zur erscheinenden und bleibenden Trübung, aber nicht bis zur vollständigen Fällung zugesetzt. Liebig hat diesen Umstand zur Bestimmung des Cyans durch Silber benutzt. Das gebildete Cyansilber ist in Cyankalium löslich, bis die Doppelverbindung Cyansilberkalium gebildet ist. Setzt man mehr Silber zu, so entsteht ein Niederschlag von Cyansilber, welcher sich nicht mehr löst. Wäre Chlorsilber in Chlornatrium ebenso löslich, so würde auch die Chlorbestimmung auf dasselbe Princip zu gründen sein. Da dies aber nicht der Fall ist, so muss hier vollständige Fällung eintreten.

§. 137.

Cyan.

(Cyanwasserstoff, Cyanmetalle.)

a. Durch Silberlösung.

Maassflüssigkeit: Zehntelsilberlösung zu $^1/_{10}$ At. = 10,797 Grm. reines metallisches Silber, oder 16,797 Grm. geschmolzenes reines salpetersaures Silberoxyd in Wasser zu 1 Litre gelöst.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. $^1/_{10}$ Silberlös. = 1 Prc. Substanz.	1 CC. $^1/_{10}$ Silberlösung ist gleich
124) 2 At. Cyan . .	$2\,C_2N$	52	0,52 Gr.	0,0052 Gr.
125) 2 At. Cyanwasserstoffsäure .	$2\,C_2NH$	54	0,54 „	0,0054 „
126) 2 At. Cyankalium	$2\,C_2NK$	130,22	1,302 „	0,013022 „

Diese schöne von Liebig angegebene Bestimmung des Cyans in seinen Verbindungen ist zuerst in den Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 77, S. 102 beschrieben worden. Sie gründet sich auf das im vorigen Paragraphen erwähnte Verhalten.

Wenn man eine blausäurehaltige Flüssigkeit mit einer Aetzkalilösung bis zur stark alkalischen Reaction versetzt und eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd langsam zugiesst, so entsteht ein Niederschlag, der bis zu einer gewissen Grenze beim Umschütteln sogleich wieder verschwindet, bis auf einmal die Silberlösung bei fernerem Zusatze eine nicht mehr verschwindende Trübung veranlasst. Hat man vorher einige Tropfen Kochsalzlösung zugesetzt, so erscheint an der Grenze der Fällung ebenfalls eine Trübung, die aber dann Chlorsilber ist.

Die mit Kali versetzte blausäurehaltige Flüssigkeit enthält Cyankalium, in welchem Silberoxyd oder Chlorsilber bis zu dem Punkte löslich sind, wo sich die bekannte, aus gleichen Aequivalenten Cyankalium und Cyansilber ($Cy Ag + Cy K$) bestehende Doppelverbindung gebildet hat, welche durch überschüssiges Alkali keine Zersetzung erfährt.

Wenn man demnach den Gehalt der Silberlösung an Silber kennt, und die bis zum Bleiben einer leichten Trübung nöthige Menge dem Maasse nach ermittelt, so hat man damit den Cyan- oder Blausäuregehalt der Flüssigkeit bestimmt. Denn ein Atom des verbrauchten Silbers in der Silberlösung entspricht genau 2 Atomen Blausäure.

Unsere Silberlösung hat die systematische Stärke von $^1/_{10}$ Atom Silber im Litre. Dieselbe Flüssigkeit wird auch zur Chlorbestimmung verwendet. Es enthält jeder CC. derselben $^1/_{10000}$ Atom Silber, und stellt $^2/_{10000}$ Atom Cyan oder Blausäure dar, wie dies in der Rubrik des Paragraphen angenommen ist.

Der Beweis der Richtigkeit der Methode ist bereits von Liebig an der angeführten Stelle geführt worden, indem das durch vollständige Fällung erhaltene Cyansilber gewogen und daraus der Blausäuregehalt bestimmt wurde. Derselbe wurde dann mit dem auf maassanalytischem Wege erhaltenen Resultate zusammengestellt. Der Blausäuregehalt, welcher sich aus der Wägung des Cyansilbers zu 0,067 Proc. ergab, stellte sich nach der Maassmethode 1. zu 0,068, 2. zu 0,067 Proc. heraus. Ein andermal wurde eine noch verdünntere Blausäure durch Wägen des Cyansilbers zu 0,0466 Proc. Blausäure bestimmt, dann nach der Maassmethode bis zur beginnenden Trübung zu 0,0476 Proc., und durch vollständiges Ausfällen und Messen der Silberlösung zu 0,0469 Proc. bestimmt. Es ergiebt sich aus diesen Zahlen, dass das Verfahren den besten Methoden, welche hierzu in Anwendung sind, an Sicherheit und Zuverlässigkeit gleich steht, während es dieselben an Schnelligkeit und leichter Ausführbarkeit weit übertrifft.

Es ist einleuchtend, dass, wenn man kein Aetzkali zusetzt, und die Blausäure vollständig mit der filtrirten Silberlösung ausfällt, gerade doppelt so viel Silberlösung angewendet werden muss, als bis zur beginnen-

den Trübung mit Aetzkali. Dies hat sich auch durch den Versuch bestätigt. Das gebildete Cyansilber hat die Eigenschaft, sich flockig zu ballen, und durch heftiges Schütteln die fein vertheilten Körnchen Cyansilber an sich festzukleben, wodurch die Flüssigkeit so klar wird, dass man die Wirkung eines ferneren Silberzusatzes deutlich wahrnehmen kann. Es ist dann die Methode ganz gleich jener der Fällung der Chlormetalle durch Silberlösung.

Bei Liebig waren in alkalischer Lösung 27 CC., in nicht alkalischer 53,5 CC. Silberlösung, ein andermal 15 und 29,5 CC. gebraucht worden; bei meinen Versuchen wurden 17,3 und 34,4 CC. Silberlösung verbraucht. Der Vorzug der halben Fällung besteht, ausser dem geringeren Verbrauch von Silber, welcher nicht in Anrechnung kommt, darin, dass man leichter einen entstehenden Niederschlag in einer klaren Flüssigkeit, als das Nichtmehrentstehen eines Niederschlages in einer trüben Flüssigkeit wahrnehmen kann. Im letzteren Falle ist das Aufhören der Bildung eines Niederschlages, im ersteren Falle das Anfangen derselben zugleich das Ende der Maassoperation.

Zur eigenen Prüfung der Methode wurde eine frisch destillirte Blausäure stark mit Wasser verdünnt und davon zu den verschiedenen Operationen mit der Pipette gleiche Mengen abgestochen. Um dies gefahrlos zu thun, wurde eine Pipette am oberen Ende mit einem Kautschukrohre und Quetschhahn, und darüber, in der Kautschukröhre steckend, mit einem Glaubersalzkalkröhrchen versehen (Fig. 97). Indem man den Quetschhahn öffnet, saugt man an bis über die Marke, lässt durch passendes Oeffnen des Hahnes bis an den Nullpunkt der Theilung zurücklaufen, und lässt nun in ein passendes Gefäss die ganze Menge ablaufen. Man hat dies an den Griffblättchen des Quetschhahns ganz in seiner Gewalt bis auf die Breite eines Haares. Statt einer Vollpipette musste man hier eine graduirte anwenden.

Fig. 97.

Pipette zu Blausäure.

Aus der Rubrik dieses Paragraphen geht hervor, dass 0,54 Grm., oder wenn wir eine so verdünnte Blausäure mit reinem Wasser im specif. Gewichte gleichstellen, 0,54 CC. abzumessen sind, wenn 1 CC. Silberlösung 1 Proc. Blausäure vorstellen soll. Da jedoch die Blausäure nicht viele Procente halten konnte, so wurde die zehnfache Menge oder 5,4 CC. Blausäure ablaufen gelassen. Sie forderte bis zur leichten Trübung

9,1 CC. Silberlösung = 0,91 Proc. Blausäure.

Nun wurden 10,8 CC. Blausäure ablaufen gelassen; sie forderten

18,2 CC. Silberlösung = 0,91 Proc. Blausäure.

Jetzt wurden 10 CC. Blausäure ablaufen gelassen, ganz mit Silberlösung gefällt und das Cyansilber auf einem Filtrum

gesammelt, dem ein anderes an Gewicht gleich gemacht war. Nach dem Auswaschen wurden beide Filter nebeneinander in einem warmen Raume getrocknet, bis keine Gewichtsveränderung mehr stattfand. Das Cyansilber wog 0,454 Grm.

1 At. Cyansilber (133,97) entspricht 1 At. Blausäure (27); folglich sind 0,454 Grm. Cyansilber $= \frac{0,454 \,.\, 27}{133,97} =$ 0,0915 Grm. Blausäure. Da diese in 10 CC. enthalten waren, so sind sie $=$ 0,915 Proc. Blausäure. Es ist also auch hier die vollkommenste Uebereinstimmung zwischen Maass- und Gewichtsmethode, nur dass das erste Resultat in ungefähr 5 Minuten gewonnen ist.

In gleicher Art, wie die wässerige Blausäure, kann auch das officinelle Bittermandelwasser und Kirschlorbeerwasser auf seinen Gehalt an Blausäure geprüft werden. Häufig ist jedoch dieses Wasser trüb, was die Beurtheilung des Endes der Operation etwas erschwert. Man setzt deshalb so viel starken Weingeist zu, bis die Trübung verschwunden ist. Im Falle das Wasser klar ist, hat man diesen Zusatz nicht nöthig. Bei der wässerigen Blausäure fanden wir 5,4 CC. als eine passende Grösse zur Probe. Die Cubik-Centimeter Silberlösung werden dann durch 10 dividirt, oder das Komma um eine Stelle zur Linken gerückt.

Bei Bittermandelwasser nimmt man wegen seines geringen Gehaltes die 100fache Menge von 0,54 Gr. oder 54 CC. und rückt das Komma nachher um zwei Stellen links.

54 CC. *Aq. Amygdal. amar.* mit Aetzkali und Weingeist versetzt, erforderten in zwei Proben

1. 9,8 CC.,
2. 9,85 CC. $^1/_{10}$ Silberlösung.

Dies entspricht also einem Gehalte von Blausäure:

1. 0,098 Proc.
2. 0,0985 „

Da das *Aq. Amygdal. amar.* mit Weingeistzusatz bereitet wird, so ist sein specif. Gewicht meistens 0,9856, und um 54 Grm. abzupipettiren, müsste man $\frac{54}{0,9856} =$ 54,8 CC. abmessen. Es würde dies den oben gefundenen Gehalt auf 0,099 Proc. erhöhen. Die *Pharm. boruss. ed.* VI. verlangt einen Gehalt von $\frac{2}{3}$ Gran wasserleerer Blausäure auf die Unze oder 0,139 Proc. Es ist aber erfahrungsmässig, dass, wenn man genau nach der Vorschrift arbeitet, diese Stärke äusserst selten erreicht wird. Die Messung dieser destillirten Wässer giebt im Erkennen nicht die Schärfe, wie reine destillirte Blausäure.

Um seine Methode auch den Pharmaceuten zugänglich zu machen, welche in der Mehrzahl nicht mit Grammengewicht und Cubikcentimeter-

büretten versehen sind, hat Liebig die Probeflüssigkeit auf Unzen und Grane gestellt.

Man löse 63 Gran geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd in destillirtem Wasser auf, so dass die ganze Flüssigkeit $12^1/_2$ Unzen oder 6000 Gran beträgt. Von dieser Flüssigkeit entsprechen 300 Gran oder 5 Drachmen einem Gran wasserleerer Blausäure. Man tarirt bei der Prüfung der medicinischen Blausäure das Gefäss mit der Silberlösung. Sodann wägt man 100 Gran Blausäure genau ab, verdünnt sie mit 3 oder 4mal so viel Wasser, fügt etwas Aetzkali und einige Tropfen Kochsalzlösung zu, und tröpfelt nun die Silberlösung in die Blausäure, indem man diese beständig umschwenkt, bis die sichtbar bleibende Trübung entsteht.

Man bestimmt nun durch Zulegen von Gewicht zur Silberlösung die Menge, welche von dieser verbraucht wurde, und berechnet daraus den Gehalt der Blausäure in Granen, die in dem Falle, dass man 100 Gran abgewogen habe, natürlich auch Procente sind. Die verbrauchten Grane der Silberlösung dividirt durch 300 geben die Grane oder Procente an wasserfreier Blausäure. Von Bittermandelwasser wiegt man eine grössere Menge, etwa 500 Gran (1 Unze, 1 Scrupel), ab und verfährt ebenso.

Ebenfalls zur Bestimmung des Cyans im Cyankalium wird die Methode mit Erfolg angewendet. Man lässt in diesem Falle den Zusatz von Aetzkali weg.

Man wägt 5 Grm. des Salzes ab, löst zu 500 CC. auf, in welchem Falle jeder CC. 0,010 Grm. des rohen Salzes enthält. Nimmt man von dieser Lösung mit der Pipette 10 CC., so enthalten diese 0,100 Grm. des Salzes.

Man bringt die klare, nöthigenfalls filtrirte Lösung unter die Bürette und lässt Silberlösung bis zur erscheinenden Trübung einlaufen.

Es ist zu bemerken, dass, wenn das Cyankalium Spuren von Schwefelkalium enthält, welches von dem Gehalte der Pottasche an schwefelsaurem Kali herstammt, die Flüssigkeit sich etwas färbt und trübt. Man kann dies beseitigen, wenn man der ganzen Lösung vorher einige Tropfen Zinkvitriollösung zusetzt und dann filtrirt.

Nach der Rubrik wären 1,302 Grm. Salz aufzulösen, wenn die CC. Silberlösung direct die Procente von Cyankalium anzeigen sollen. Da unsere Flüssigkeit nur $\frac{1}{100}$ Salz enthält, so müsste man 130,2 CC. abmessen, damit ebenfalls die verbrauchten CC. direct Procente anzeigen.

Würde man 13 CC. abmessen, so hätte man die CC. mit 10 zu multipliciren, um den Procentgehalt zu erhalten.

Von einem käuflichen Cyankalium wurden 5 Grm. abgewogen, zu 500 CC. gelöst, und von dieser Flüssigkeit mit der Pipette abgemessen.

1.	10 CC.	= 3,8	CC. $\frac{N}{10}$	Silberlösung.
2.	20 „	= 7,6	„ „	„
3.	30 „	= 11,5	„ „	„
4.	40 „	= 15,2	„ „	„
5.	13 „	= 4,95	„ „	„
6.	130 „	= 49,4	„ „	„

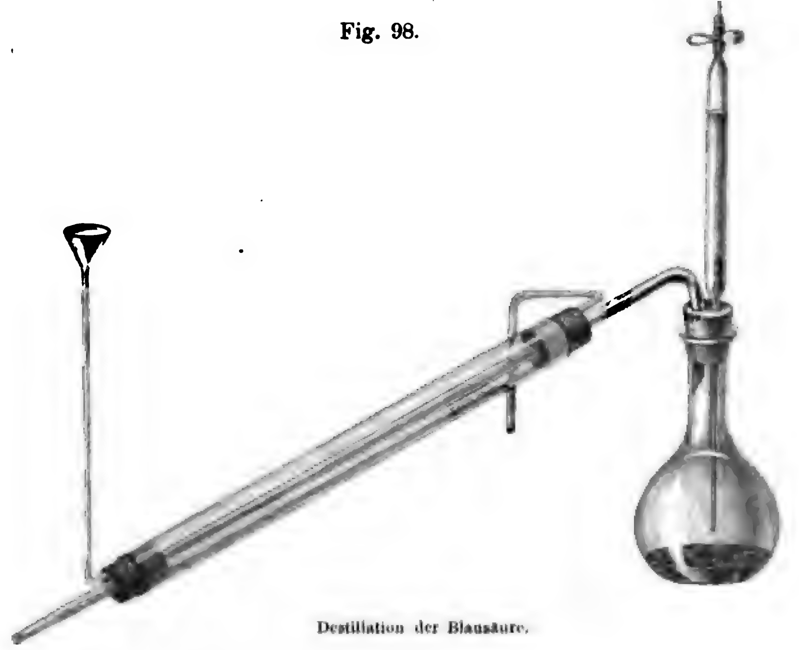
Die übereinstimmenden

Nummern 1, 2 und 4 geben 49,4836 Proc.
Nummer 5 giebt 49,5 „
„ 6 „ 49,4 „

Es zeigte dies Cyankalium also noch nicht einmal die Hälfte seines Gewichtes an reiner Substanz.

Die Bestimmung des Cyangehaltes der löslichen Cyanide von Metallen, wie Quecksilbercyanid, und der löslichen Doppelcyanüre kann nicht direct nach der Methode ausgeführt werden, sondern es muss der Blausäuregehalt erst durch eine Destillation isolirt werden. Da aber die Blausäure durch Gegenwart freier Säuren leicht theilweise in Ameisensäure übergeht, so ist es nothwendig, dass zu keiner Zeit der Destillation überschüssige Säure vorhanden sei. Es wird dies leicht durch einen Apparat bewirkt, welchen Carl Mohr *) zu diesem Zwecke angegeben hat (Fig. 98). Der kleine Destillationskolben trägt einen doppelt

Fig. 98.



Destillation der Blausäure.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 95, S. 110.

durchbohrten Kork, durch dessen eine Oeffnung die Destillationsröhre, durch die andere eine mit reiner Salzsäure gefüllte, in eine lange Spitze ausgezogene Glasröhre geht. Diese ist oben mit einem Kautschukröhrchen verbunden, welches mit Quetschhahn geschlossen ist, und ein kleines gläsernes Saugröhrchen trägt. Nachdem man die zu analysirende Substanz abgewogen und in das Kölbchen gebracht hat, saugt man die Pipettenröhre voll reiner Salzsäure von gewöhnlicher Stärke, und befestigt das Kölbchen an den Kork. Man erhitzt die Flüssigkeit zum gelinden Kochen, und lässt nun Salzsäure tropfenweise hineinfallen. Dieselbe wird von dem Uebermaasse der Cyanverbindung gebunden und die Blausäure destillirt mit Wasser über. Man erreicht in dieser Art, dass während der Destillation niemals freie Salzsäure vorhanden ist, und dass gegen Ende der Operation, wo die Salzsäure im Ueberschuss vorhanden sein muss, keine Blausäure mehr da ist. Bei guter Abkühlung der Kühlröhre kann man das Ende der Destillationsröhre noch in vorgelegtes verdünntes Aetzkali eben eintauchen lassen. Gegen Ende zieht man die Auffangflasche etwas ab, und lässt durch das nachkommende Wasser die Röhre ausspülen.

Man erhält den ganzen Cyangehalt in Gestalt von Blausäure an Kali gebunden, also als Cyankalium, dessen Gehalt man in bekannter Weise mit Silberlösung bestimmt.

b. Durch Kupferlösung.

Eine dieser Bestimmungsmethode ganz parallel laufende ist von Carl Mohr *) angegeben worden.

Wenn man zu einer mit überschüssigem Ammoniak versetzten blausäurehaltigen Flüssigkeit eine Lösung eines Kupferoxydsalzes zufügt, so verschwindet so lange die blaue Farbe von Kupferoxyd-Ammoniak, bis die aus gleichen Aequivalenten bestehende Verbindung von Kupfercyanid und Cyanammonium gebildet ist. Jeder Tropfen Kupferlösung erzeugt einen lazurblauen Flecken, der beim Umschütteln sogleich wieder verschwindet, und führt man die Operation in einer weissen Porzellanschale aus, so lässt sich die leiseste Spur der blauen Farbe auf dem weissen Untergrunde mit der grössten Schärfe erkennen. Anfangs verschwindet die blaue Farbe augenblicklich, gegen Ende aber etwas langsamer, und man hat erst die verbrauchten Volumina zu notiren, wenn die Flüssigkeit nach Verlauf einiger Augenblicke dieselbe Farbe zeigt; alsdann verschwindet sie nicht wieder.

Aus dem Umstande, dass von einer Zehntel-Kupfervitriollösung (12,468 Grm. Kupfervitriol aufs Litre) fast ganz genau ebensoviel Cubikcentimeter gebraucht wurden, als von der Zehntel-Silberlösung, schloss C. Mohr, dass sich eine analoge Verbindung, nämlich Kupfercyanid-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 94, S. 198 u. Bd. 95, S. 110.

Cyanammonium, bilde, obgleich diese Verbindung noch nicht bekannt war. Die Versuche, diese Verbindung darzustellen *), gaben kein Resultat, und wenn man die Endflüssigkeit mit Säuren übersättigte, so schlug sich auch nur Kupfercyanür nieder. Liebig **) hat nun darauf aufmerksam gemacht, dass sich allerdings nur Kupfercyanür bilde, und dass nothwendig die Hälfte des Cyans austreten müsse. Er untersuchte nun, was aus diesem Cyan geworden sei.

Zu diesem Zwecke übergoss er kohlensaures Kupferoxyd und Kupferoxydhydrat mit Ammoniak und setzte Blausäure zu, bis alles Kupferoxyd gelöst war. Die Lösung fand ohne Cyanentwickelung statt; die Flüssigkeit war farblos oder schwach gelblich gefärbt. Sie wurde mit aufgeschlämmtem Quecksilberoxyd zersetzt und gekocht, bis das Kupfer ausgefällt war, dann zur Entfernung alles Ammoniaks abgedampft und das gebildete Quecksilbercyanid durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Wenn sich durch die Wirkung des aus dem Kupfercyanid ausscheidenden Cyans lösliche Zersetzungsproducte gebildet hatten, so mussten sie in dieser blausäurehaltigen Flüssigkeit enthalten sein.

Beim Abdampfen schieden sich in der That weisse Krystalle aus, die mit einer anfangs schmierigen, zuletzt ebenfalls krystallinisch erstarrenden Mutterlauge umgeben waren. Die Krystalle bestanden aus Harnstoff und oxalsaurem Harnstoff, welcher, kalt mit Weingeist behandelt, Harnstoff an dieses Lösungsmittel abgab. Die Hälfte des Cyans des Kupfercyanids zerlegt sich mit dem freien Ammoniak demnach auf eine ganz ähnliche Weise, wie von Wöhler beim Einleiten von Cyangas in Ammoniakflüssigkeit beschrieben worden ist.

Die Bildung des Harnstoffs oder des cyansauren Ammoniaks setzt natürlich die gleichzeitige Entstehung von Blausäure voraus, gerade wie bei der Einleitung von Chlorgas in Kali Chlorsäure und Chlorwasserstoff, resp. Chlorkalium entsteht. Es ist einleuchtend, dass die Bildung derselben auf die Methode der Blausäurebestimmung von Einfluss sein muss. Liebig hat gefunden, dass die Menge der verbrauchten Kupferlösung für eine und dieselbe Menge Blausäure sich nicht gleich bleibe, sondern mit der Menge und Concentration des Ammoniaks ändere. Mit der Silbermethode verglichen zeigte die Kupferlösung immer etwas mehr Blausäure in der Lösung an, als ursprünglich darin vorhanden war. So wurden zu 10 CC. Blausäure verbraucht:

	Silberlösung	Kupferlösung
	12 CC.	12,8 CC.
	12 „	13 „
	12,2 „	13,4 „
	11,9 „	12,9 „
Mittel:	11,05 CC.	13,02 CC.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 94, S. 202. **) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 95, S. 118.

Bei gewissen Concentrationen und in Fällen, wo sich das Cyan und die Blausäure in Ameisensäure und Ammoniak zersetzen, giebt Liebig zu, dass sie eben so genaue Resultate wie die Silberlösung geben könne. Die Analysen der zusammengesetzten Cyanverbindungen (Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 95, S. 110), welche Carl Mohr mittheilt, gaben ausgezeichnet stimmende Zahlen.

Die Kupfermethode hat demnach wegen Möglichkeit abweichender Zersetzung einen Nachtheil gegen die Silbermethode, dagegen ist die Beurtheilung des Endes der Operation in trüben Flüssigkeiten, wie bei Bittermandelwasser, schärfer als bei der Silbermethode.

---

§. 138.

C h l o r.

a. Durch Silberlösung.

Substanz.	Formel.	Atom-gewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Silberlös. = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Silberlösung ist gleich
127) Chlor	Cl	35,46	0,3546 Grm.	0,003546
128) Chlorkalium .	ClK	74,57	0,7457 „	0,007457
129) Chlornatrium	ClNa	58,46	0,5846 „	0,005846
130) Chlorammonium	. $ClNH_4$	53,46	0,5346 „	0,005346
Jede Chlorverbindung mit 1 At. Chlor	Gewöhnliche Formel	Gewöhnl. At.-Gew.	$\frac{1}{100}$ Atom.	$\frac{1}{10000}$ Atom.

Das Chlor in Verbindung mit basischen Metallen, mit denen es Salze bildet, kann am vollständigsten durch eine titrirte Silberlösung gefällt werden. Da es durch doppelte Zersetzung mit dem Silber sich zu Chlorsilber vereinigt, so muss es in der zu fällenden Verbindung in gleicher Art vorhanden sein wie in dem Chlorsilber. Ist das Chlor mit einem Körper in Verbindung, welcher in seinen chemischen Beziehungen sehr vom Silber abweicht, so kann es nicht mit Silbersalzen gefällt werden. So z. B. nicht im Chlorkohlenstoff, Chlorphosphor. In der Chlorsäure ist das Chlor nur die Grundlage einer Sauerstoffsäure, und kann ebenfalls nicht als Chlorsilber gefällt werden. Bei der grossen Unlöslichkeit des Chlorsilbers in Wasser und in Salzlösungen mit Sauerstoffsäuren sieht man die Fällung des Silbers als vollständig an. Das Chlorsilber ist jedoch merkbar löslich in Lösungen von Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorammonium. Allein diese Verbindungen können bei unseren Operationen

im letzten Augenblicke gar nicht mehr vorhanden sein, weil wir gerade eine vollständige Zersetzung der Chlormetalle bewirken.

Die Silberlösung, welche zu diesen Fällungen dient, ist die gewöhnliche zehntelnormale mit $\frac{1}{10}$ Atom = 10,797 Grm. Silber im Litre. Zu verschiedenen Operationen muss sie neutral sein, und es ist deshalb zweckmässig, dass man die ganze Menge neutral mache. Das gewalzte und genau abgewogene Silber wird in reiner Salpetersäure gelöst, wobei das Gefäss mit einem concaven Glase bedeckt ist, um Verlust durch Spritzen zu vermeiden. Nachdem die Lösung vollständig statt gefunden, spritzt man das Deckglas mit destillirtem Wasser in die Flüssigkeit ab, und lässt ohne Kochen an einem warmen Orte oder im Sandbade zur Trockne verdampfen. Man löst in destillirtem Wasser auf und spült mit reichlichem Abwaschen in die Litreflasche, die man bis an die Marke anfüllt und dann den Inhalt durch Umschütteln innig mischt.

Als Gegenflüssigkeit bereitet man sich eine Kochsalzlösung, welche $\frac{1}{10}$ Atom = 5,846 Grm. trockenes Kochsalz im Litre enthält. Das Nähere zur Bereitung dieser Flüssigkeit wird später unter Silberanalyse mitgetheilt werden.

Die Atomgewichte des Silbers und des Chlors sind diejenigen, welche mit der grössten Schärfe bekannt sind. Sie sind sogar durch Fällungen geprüft und festgestellt worden, also durch dieselbe Operation, womit wir sie in Anwendung ziehen. Wenn man reine Substanzen anwendet, so sind die richtig bereiteten Probeflüssigkeiten ganz gleichwerthig, d. h. sie zersetzen sich in gleichem Volumen.

Zwei sehr genau getheilte Quetschhahnbüretten wurden neben einander aufgestellt, und aus jeder 30 CC. in ein reines Glas ablaufen gelassen. Als nach tüchtigem Umschütteln und Erwärmen die Flüssigkeit sich abgeklärt hatte, wurden zwei Portionen in zwei Reagenzgläser klar abgegossen. Zu der einen wurde 1 Tropfen Silberlösung, zu der anderen 1 Tropfen Kochsalzlösung hinzugesezt; es zeigte sich in keiner im ersten Augenblicke eine sichtbare Trübung. Man erhält also aus reinen Materialien mit richtigen Gewichten und gleichgetheilten Büretten übereinstimmende Flüssigkeiten und richtige Erscheinungen. Die Bestimmung des gebundenen Chlors durch vollständige Fällung mit Silber kann demnach zu richtigen Resultaten führen, allein sie ist sehr zeitraubend, und weit davon entfernt, den Ansprüchen an eine maassanalytische Operation zu genugen. Will man durch eine vollständige Fällung mit Silber das Chlor bestimmen, so verfährt man in der folgenden Art:

Man löst die gewogene Chlorverbindung in destillirtem Wasser auf, setzt etwas reine Salpetersäure zu, und lässt aus der bis Null gefüllten Bürette Silberlösung einlaufen, indem man fortwährend umschüttelt. So lange man an der Oberfläche der Flüssigkeit deutliche weisse Nieder-

schläge sich bilden sieht, fährt man mit Eingiessen fort. Es tritt jedoch bald ein Zeitpunkt ein, wo man den sich bildenden Niederschlag nicht mehr von dem bereits schwebenden unterscheiden kann, weil der erste jeden Augenblick dünner, der letzte immer stärker wird. Es bleibt dann nichts übrig, als die Flüssigkeit sich abklären zu lassen. Dies kann durch Erhitzen bis nahe zur Kochhitze, noch besser aber durch Erwärmen im Sande oder Wasserbade geschehen. Der Niederschlag ballt sich fester zusammen, und nimmt durch Schütteln die noch schwebenden Theilchen in sich auf, wodurch die Flüssigkeit so klar wird, dass sie bläulich durchschimmern lässt und dass man einen neuen Niederschlag wieder erkennen kann. Man lässt nach dem Erkalten wieder Silberlösung eintropfen, schüttelt leise im Kreise herum und fährt so fort, bis man nicht mehr deutlich wahrnehmen kann. Alsdann muss man wieder absetzen lassen, und zwar vollständiger als das erstemal, weil nun neue Trübungen immer schwächer werden. Die Fällung erscheint auch nicht mehr sogleich, sondern erst dann, wenn die Flüssigkeit einige Augenblicke ruhig gestanden hat, indem sich dann erst Substanz genug begegnet ist, um eine Fällung zu veranlassen. Der letzte Moment der Operation ist der unangenehmste, weil es sehr schwer ist, nichts zu sehen, und zuletzt doch nichts mehr zu beobachten ist. Man bleibt deshalb immer unsicher, ob man nicht einige Tropfen zu viel zugegeben habe. Gegen diese Art der Chlorbestimmung gebe ich immer einer Gewichtsbestimmung nach der folgenden Art den Vorzug.

Man fälle das angesäuerte, in warmem destillirten Wasser gelöste Chlormetall mit gewöhnlicher Silberlösung ohne Titre, bringe durch Umschütteln und Erwärmen schnell zum Absetzen, und ziehe mit einem Quetschhahnheber die klare Flüssigkeit einigemal ab. Jetzt spüle man den ganzen Niederschlag in einen sehr leichten Porzellantiegel, lasse wieder absetzen und ziehe noch einigemal mit dem Heber ab, wenn die Flüssigkeit ganz klar geworden ist. Der Niederschlag wird mit etwas Salzsäure versetzt und ein Stückchen reines destillirtes Zink hineingelegt, der Tiegel mit einem Uhrglase bedeckt in warmen Sand gestellt. Nachdem das Chlorsilber vollkommen reducirt ist, was man sehr leicht daran sieht, dass beim Umrühren keine weisse Körnchen sich mehr zeigen, fülle man mit heissem Wasser voll, lasse absetzen und ziehe ab. Nun wird noch einmal Salzsäure zugegeben, um etwaige Reste von Zink zu lösen, die sich bald durch Wasserstoffentwickelung verrathen. Zuletzt wird mehrmal mit heissem destillirten Wasser ausgewaschen und der Niederschlag mit einem zusammengefalteten Stück Filtrirpapier in Berührung gebracht. Es saugt dies noch den Rest von Flüssigkeit ein, die in demselben verdunstet. Nachdem alles scharf getrocknet ist, entfernt man das Filtrirpapier, was ohne Verlust geschehen kann, und wägt das metallische Silber durch Tariren des Tiegels und Herausnehmen. Diese Operation nimmt nicht viel mehr Zeit hinweg, als eine vollständige Fällung.

b. Durch Silberlösung mit neutralem chromsaurem Kali als Indicator.

Wenn man zu einem neutralen Chlormetalle einige Tropfen einer Lösung von neutralem chromsaurem Kali setzt, so entsteht bei Zusatz der neutralen Silberlösung nicht eher chromsaures Silberoxyd als bis die letzte Spur des Chlors durch das Silber gefällt ist. Das gebildete chromsaure Silberoxyd ist blutroth, erscheint in einer schwach gelblichen Flüssigkeit sehr deutlich und verschwindet, so lange Chlormetall vorhanden ist, beim Umschütteln augenblicklich. Man ist deshalb über die zur Fällung nöthige Menge kaum um einen Tropfen im Unklaren. Wenn die Operation vollendet ist, hat die Flüssigkeit und der Niederschlag eine deutlich röthliche Färbung. Noch schlagender würde die Erscheinung sein, wenn das chromsaure Kali selbst farblos wäre, und ich hatte zu diesem Zwecke einmal das arseniksaure Natron in Anwendung gezogen. Es ist viel besser als das phosphorsaure, weil das arseniksaure Silberoxyd eine dunkle braunrothe Farbe hat, es steht jedoch dem chromsauren Kali trotz der gelblichen Farbe dieses Salzes weit nach, weil die blutrothe Farbe des Niederschlages in die Augen fallender ist. Um zunächst den Parallelismus beider Lösungen unter Zusatz von chromsaurem Kali zu prüfen, wurden wieder zwei Büretten in der Etagere neben einander gestellt und beliebige Mengen Kochsalzlösung auslaufen gelassen, und dann unter Beachtung der rothen Färbung mit Silberlösung gemessen. Nachdem eine Operation vollendet war, wurden beide Röhren abgelesen und notirt, und die neue Flüssigkeit in die bereits gebrauchte hineingelassen.

$\frac{1}{10}$ Kochsalzlösung.	$\frac{1}{10}$ Silberlösung.
4,2 CC.	4,3 CC.
6,7 „	6,8 „
11 „	11,1 „
12 „	12,1 „
17,65 „	17,75 „
18,2 „	18,3 „
25,85 „	25,95 „
26 „	26,1 „

Es war also constant von der Silberlösung $\frac{1}{10}$ CC. mehr verbraucht worden, und dies war diejenige Menge, welche über den eigentlichen Fällungsprocess hinaus nothwendig war, um die Anzeige zu geben. Wenn man von der Kochsalzlösung einen Tropfen in die geröthete Flüssigkeit einlaufen liess, um die canariengelbe Farbe wieder herzustellen, so stan-

den beide Büretten vollkommen gleich. Jede der obigen in einer Horizontallinie stehenden zwei Zahlen sind eine vollständige Analyse und, wegen der Gleichheit der Zahlen, mit richtigen Resultaten. Es konnte nach solchen Vorgängen gar nicht mehr zweifelhaft sein, dass die Methode zu directen Analysen anwendbar sei.

Wenn salpetersaures Silber mit neutralem chromsauren Kali zusammenkommt, so entsteht chromsaures Silberoxyd, ein in Wasser unlösliches Salz von lebhaft rother, dem Blute ähnlicher Farbe. Wird aber das chromsaure Silberoxyd mit einer Auflösung eines Chlormetalles übergossen, so setzt es sich sogleich in Chlorsilber und ein lösliches chromsaures Salz um. Das chromsaure Silberoxyd ist in freien Säuren löslich, kann also in sauren Lösungen gar nicht entstehen, und es ist dies der Grund, warum die Silberlösung neutral sein muss. Dagegen findet die Umsetzung auch in alkalischen Lösungen, welche überschüssiges kohlensaures Natron enthalten, statt, jedoch dürfen diese aus einem anderen Grunde nicht viel von diesem Salze enthalten. Es entsteht nämlich alsdann kohlensaures Silberoxyd, welches sich zwar auch mit Chlormetallen umsetzt, da es aber keine besondere auffallende Farbe hat, unseren Zwecken nicht entspricht. Daraus geht denn hervor, dass die zu prüfenden Flüssigkeiten sowie die Silberlösung möglichst neutral sein müssen. Die Silberlösung wird nun ein- für allemal neutral dargestellt. Hat man ein lösliches Chlormetall unter Händen, welches neutral ist, so bleibt die Flüssigkeit auch durch die Zersetzung neutral, und man kann ruhig bis zu Ende fortgehen. Ist die zu untersuchende Flüssigkeit alkalisch, wie Pottasche, Soda, so muss der grösste Theil des kohlensauren Alkalis durch eine unschädliche Säure, Salpetersäure oder Essigsäure, weggenommen werden, wozu man sich des Lackmuspapiers als Hülfe bedient. Sauer darf die Flüssigkeit in keinem Falle werden, weil sie alsdann von selbst eine röthliche Farbe annimmt und chromsaures Silberoxyd sich gar nicht oder sparsam niederschlägt. Während des Fällens muss die Flüssigkeit eine schwach rein canariengelbe Farbe haben, und an den Einfallsstellen des Silbers dunkelrothe Flecken zeigen. Eine schwache Alkalität schadet weniger, weil das chromsaure Silberoxyd in dem kohlensauren Silberoxyd sehr gut wahrgenommen werden kann.

Die Menge des zuzusetzenden chromsauren Kalis wurde niemals ganz gleich genommen, und dennoch übereinstimmende Resultate erhalten. Man nehme im Allgemeinen nur 4 bis 5 Tropfen einer kalt gesättigten Lösung von reinem einfach chromsauren Kali. Bei stärkerem Chlorgehalt erscheint anfänglich gar keine rothe Färbung, gegen Ende aber um so deutlicher, da der Abstich gegen das farblose Chlorsilber sehr deutlich ist. Hat man zuviel chromsaures Kali genommen, so ist der Farbenwechsel von roth gegen gelb nicht so deutlich. Bei Lichte sind die Versuche sehr scharf, weil dann die gelbe Farbe, aber nicht die rothe, verschwindet. Wenn man zuviel Silber hinzugelassen und eine stark

rothe Färbung erzeugt hat, so kann man den Versuch wieder durch $\frac{1}{10}$ Kochsalzlösung in Ordnung bringen. Man lässt tropfenweise aus der in Zehntel CC. getheilten Quetschhahnbürette die Kochsalzlösung einträpfeln, bis die rothe Farbe auf einmal wieder weicht oder bis ein neuer Tropfen keine hellgelbe Färbung mehr in der Flüssigkeit wahrnehmen lässt. Die verbrauchten CC. Kochsalzlösung zieht man der Silberlösung als gleichwerthig geradezu ab.

Um die Genauigkeit der Resultate zu prüfen, wurden die folgenden Versuche angestellt.

0,2 Grm. chemisch reines abgeknistertes Kochsalz erhielten 34,4 CC. Silberlösung, und dagegen 0,1 CC. Kochsalzlösung. Dies macht 34,3 CC. Silberlösung = 0,2005178 Grm. Kochsalz.

0,2 Grm. reines Chlorkalium, zweimal in gerade richtiger Färbung ausgefällt, erforderten:

1. 26,8 CC. Silberlösung.
2. 26,8 „ „

Dies giebt jedesmal 26,8 × 0,007457 = 0,19985 Grm. Chlorkalium.

0,2 Grm. Salmiak erforderten 37,35 CC. Silberlösung,

0,2 Grm. Salmiak von 37,35 bis 74,6 CC. = 37,25 CC. Silberlösung.

Der erste Versuch giebt 0,19967 Grm.; der zweite 0,199138 Grm. Salmiak.

Diese Versuche beweisen zur Genüge, dass die alkalischen Chloride mit grosser Schärfe nach dem Verfahren bestimmt werden können. Eigentlich wird nur der Chlorgehalt bestimmt und die Natur der Basis aus anderweitigen Anzeigen erschlossen. Dasselbe findet auch bei der Bestimmung des Chlors durch Wägung des Chlorsilbers statt. Die Ueberschrift des Paragraphen besagt auch nichts als eine Chlorbestimmung. Um von dem Verfahren eine Anwendung auf Substanzen von unbekanntem Gehalt zu machen, wurden Pottasche, rohes Glaubersalz, Harn, Brunnenwasser, Mineralwasser und ähnliche Gegenstände mit dem besten Erfolge untersucht.

5 Grm. rohes Glaubersalz erforderten 3,1 CC. Silberlösung. Diese repräsentirten eigentlich 0,01099 Grm. Chlor. Da aber dies Chlor nur an Natrium gebunden sein kann, so berechnen wir es nach Nro. 129 der Rubriken auf Chlornatrium, und zwar giebt es 0,01812 Grm. Chlornatrium = 0,3624 Procent.

1 Grm. *Kali carbon. depuratum* mit Salpetersäure nahe gesättigt, erforderte in zwei ganz gleichen Versuchen jedesmal 6,2 CC. Silberlösung. Auf Chlorkalium berechnet, geben sie

0,0462334 Grm. = 4,62334 Procent.

Reines chromsaures Silberoxyd wird von kohlensaurem Natron nicht zersetzt.

In gleicher Art lässt sich der Chlorgehalt im Salpeter, in der Salpetersäure und im chlorsauren Kali bestimmen. Gerade für solche kleine Chlorgehalte in grösseren Mengen fremder Salze ist die Methode ausgezeichnet, indem man hier die Absatzmethode gar nicht gebrauchen kann. Da nämlich im Ganzen zu wenig Chlorsilber entsteht, als dass es sich ballte, so kann man auch durch Schütteln die Flüssigkeit nicht klar machen, und das Absetzenlassen bis zur Abklärung dauert ganze Tage lang.

1 Grm. käufliches chlorsaures Kali erforderte 2,1 CC. Silberlösung; 2 Grm. 4,2 CC. derselben Lösung = 0,01276 Grm. = 1,276 Proc. Kochsalz oder die entsprechende Menge Chlorkalium.

0,5 Grm. krystallisirtes Chlorbaryum wurde in destillirtem Wasser gelöst und mit neutralem chromsauren Kali im Ueberschuss versetzt. Es waren also äquivalente Mengen von chromsaurem Baryt und Chlorkalium entstanden. Der Ueberschuss an chromsaurem Kali gab die Anzeigen. Vorsichtig mit Silberlösung gefällt, erforderten sie 40,8 CC. Silberlösung, und diese mit 0,012205 multiplicirt, geben 0,497964 Grm. krystallisirtes Chlorbarium statt 0,500 Grm.

Bei einer Wiederholung mit frischem 0,500 Grm. Salz wurden 41,4 CC. Silberlösung und 0,6 CC. Kochsalzlösung verwendet, also ebenfalls 40,8 CC. Silberlösung.

0,5 Grm. krystallisirtes Chlorbaryum wurde in destillirtem Wasser gelöst, mit kohlensaurem Natron gefällt, bis rothes Lackmuspapier gebläuet wurde, dann filtrirt, und das Filtrat unter Zusatz von chromsaurem Kali gefällt. Es wurden 40,6 CC. Silberlösung verbraucht, berechnen wir diese auf Chlor (mit Nro. 127 der Tabellen), so erhalten wir 0,1439676 Grm. Chlor, oder in 100 28,793 Grm. Die Berechnung verlangt 29 Proc. Chlor.

Chlorbaryum und Chlorblei kann man auch durch neutrales schwefelsaures Kali oder Glaubersalz vollkommen zersetzen und ohne Filtration zu Ende messen. Zink und Kalksalze bedürfen keiner Vorbereitung, da sie mit Chromsäure in verdünnten Lösungen keine Niederschläge geben.

Die concentrirte Kochsalzlösung.

Diese Lösung ist merkwürdig durch ihren constanten Gehalt an Kochsalz bei sehr verschiedenen Temperaturen. Sie wurde deshalb auch zum Darstellen titrirter Kochsalzlösungen nach Volum benutzt, statt dass man das Kochsalz abwog. Speciell ist sie von Liebig in seiner Abhandlung über die Bestimmung des Harnstoffs (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 85, S. 300) empfohlen worden. Die Stärke dieser Lösung

ist von verschiedenen Chemikern aufs Genaueste bestimmt worden. Das specif. Gewicht wurde von Karsten zu 1,2046, von Anthon zu 1,205 angegeben.

Als Mittel von vier Versuchen, die mit jenen von Fuchs und Fehling übereinstimmen, gab Liebig den Gehalt von 10 CC. zu 3,184 Grm. Kochsalz an.

Die concentrirte Kochsalzlösung wurde aus klarem würfeligen Steinsalze (*Sal Gemmae*) und destillirtem Wasser dargestellt. Dieses Salz zeigte mit keinem Reagenz die geringste Spur einer fremden Beimischung, und wurde in der Luft nicht im Geringsten feucht. Es wurde ein Ueberschuss klarer Steinsalzwürfel mit destillirtem Wasser in einem Glase öfters umgeschüttelt. Die vollständige Sättigung erforderte mehrere Tage, indem man beim Bewegen immer wieder am Boden schwerere Lösungen bemerkte, die sich durch ihre verschiedene Lichtbrechung zu erkennen gaben. Die untersuchte Lösung hatte über vier Monate auf dem Steinsalze gestanden, und war also zuverlässig gesättigt, sowie man auch beim Umschütteln keine Schlieren mehr bemerkte.

Auf einer im Gleichgewichte stehenden Wage wurden 5 CC. aus einer Pipette in ein kleines Glas laufen gelassen und dann abgewogen. Sie wogen 6,021 Grm. Dies giebt das specif. Gewicht zu $\frac{6,021}{5} = 1,2042$, als sehr nahe übereinstimmend mit den obigen Angaben. Diese 5 CC. wurden mit destillirtem Wasser zu 500 CC. verdünnt, umgeschüttelt, und daraus die Proben herausgezogen. Sie wurden mit chromsaurem Kali versetzt und mit Zehntelsilberlösung bis zum Erscheinen der rothen Farbe gefällt.

1. 25 CC. erforderten 13,6 CC. Silberlösung;
2. 100 CC. erforderten 54,5 CC. Silberlösung.

Nr. 1 giebt für die 500 CC. 20mal 13,6 = 272 CC. Silberlösung und 2. giebt 5mal 54,5 = 272,5 CC.

Nehmen wir von beiden Versuchen das Mittel zu 272,25 CC. Silberlösung, so geben diese, auf Kochsalz berechnet, 1,59157 Grm. Kochsalz in 5 CC.; also in 10 CC. 3,18314 Grm., welches mit obigen Angaben sehr genau übereinstimmt. Die Messung des Kochsalzes durch Fällung mit Silber ist weit leichter, schneller und sicherer auszuführen, als die Eindampfung der Lösung und vollständige Entwässerung des Salzes durch Erhitzen.

Um mit dieser gesättigten Lösung Zehntelflüssigkeit zu bereiten, würde man die eben erhaltenen Resultate benutzen. 5 CC. der concentrirten Salzlösung zersetzen 272,25 CC. Silberlösung; die Frage ist, wieviel zersetzen 1000 CC.?

$$272,25 : 5 = 1000 : x;\ x = \frac{5000}{272,25} = 18,36 \text{ CC.}$$

Man pipettirt demnach 18,36 CC. Kochsalzlösung heraus, und verdünnt sie in der Litreflasche bis an die Marke. Der Versuch wurde

mehremal mit vollkommen gleichbleibendem und richtigem Erfolge gemacht. Gleichwohl ist es ungleich sicherer, die Zehntelkochsalzlösung aus gewogenem gekörnten Sal Gemmae zu bereiten.

c. Durch Quecksilberoxydlösung.

Eine sehr interessante Chlorbestimmung ist von Liebig*) angegeben und vorzugsweise für die Bestimmung des Kochsalzgehaltes im Harn angewendet und empfohlen worden. Sie gründet sich darauf, dass salpetersaures Quecksilberoxyd in einer Harnstofflösung einen dicken weissen Niederschlag erzeugt. Diese Fällung findet mit Sublimat nicht statt. Wenn man eine Chlorverbindung der Alkalimetalle mit salpetersaurem Quecksilberoxyd vermischt, so setzen sich diese Salze um in Sublimat und in ein salpetersaures Salz der alkalischen Base. Eine gesättigte Lösung von Kochsalz mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd vermischt, erstarrt zu einer blätterigen Masse von Krystallen von Quecksilberchlorid. Versetzt man eine Harnstofflösung mit Kochsalz und giesst langsam in kleinen Portionen eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd hinzu, so entsteht an dem Orte, wo beide Flüssigkeiten sich berühren, eine weisse Trübung, die aber beim Umschütteln sogleich wieder verschwindet, so dass die Flüssigkeit so hell und durchsichtig ist, wie zuvor; ohne das Kochsalz würde sie bleibend trüb geblieben sein. Dies dauert so lange, bis das zugefügte salpetersaure Quecksilberoxyd genau hinreicht, sich mit dem Kochsalz in Sublimat umzusetzen; über diese Grenze hinaus bringt ein einziger Tropfen des Quecksilbersalzes eine bleibende weisse Trübung hervor. Es ist demnach einleuchtend, dass wenn man die Quecksilbermenge in der Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyds kennt, welche man zu einer ein alkalisches Chlormetall enthaltenden Flüssigkeit zusetzen muss, um eine bleibende Trübung zu erhalten, man daraus die Menge des Chlors oder Chlormetalls bestimmen kann, da 1 At. Quecksilberoxyd genau 1 At. Chlor oder Chlormetall entspricht.

Kennt man den Kochsalzgehalt, so würde man auch umgekehrt den Quecksilberoxydgehalt in einer Flüssigkeit, die kein Chlor enthält, durch die zur Auflösung des Niederschlages nöthige Menge der Kochsalzlösung finden können, wenn man durch Harnstoff zuerst einen Niederschlag erzeugt hat und diesen durch Zusatz einer titrirten Kochsalzlösung zum Verschwinden bringt.

Der Harnstoff ist bei dieser Probe der Indicator, wie das chromsaure Kali, die Stärkelösung bei anderen maassanalytischen Operationen. Die Verbindung, welche der Harnstoff unter obigen Verhältnissen mit dem Quecksilberoxyd eingeht, ist salpetersaurer Quecksilberoxyd-Harn-

---

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 85, S. 297.

stoff. Je nach dem Verhältnisse, in welchem die beiden Lösungen gemischt werden, oder aus dem Säuregehalt des Quecksilbersalzes entstehen drei Verbindungen oder Gemenge derselben, die sich durch ihren Gehalt an Quecksilberoxyd unterscheiden.

Wenn man beide Flüssigkeiten sehr verdünnt und warm mischt, und den entstehenden Niederschlag in der Flüssigkeit stehen lässt, so fällt er ziemlich schnell zu einem weissen Pulver zusammen. Dieser Körper enthält auf 1 At. Salpetersäure und 1 At. Harnstoff 4 At. Quecksilberoxyd.

Setzt man einer Harnstofflösung eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd zu, so lange sich noch ein Niederschlag bildet, und überlässt den weissen Brei an einem 40 bis 50° warmen Orte sich selbst, so verwandelt er sich in sechsseitige undurchsichtige Blättchen, welche nur 3 At. Quecksilberoxyd enthalten, meistens aber von den anderen Verbindungen Beimengungen enthalten; und endlich entsteht unter Verhältnissen, die bei unserer Analyse nicht vorkommen, eine Verbindung mit 2 At. Quecksilberoxyd, von welcher wir hier ganz absehen.

Es dürfte also vorzugsweise die erste der drei erwähnten Verbindungen bei unseren Versuchen entstehen.

Das salpetersaure Harnstoff-Quecksilberoxyd hat eine Eigenschaft, welche der Sicherheit der Analysen wesentlichen Eintrag thut; es ist dies seine Leichtlöslichkeit in freier Salpetersäure. Da aber das salpetersaure Quecksilberoxyd niemals ohne etwas freie Säure existiren kann, so kommt die Wirkung derselben mit dem rechtzeitigen Erscheinen des Niederschlages in Gegenstreit. Es würde demnach die Methode wesentlich verbessert werden, wenn man ihr eine andere Indicatorsubstanz statt des Harnstoffs unterlegte, deren Niederschlag mit dem Quecksilberoxyd gegen freie Säure unempfindlich wäre. Eine zweite Substanz geht schon aus dem erwähnten Aufsatze von Liebig selbst hervor, nämlich das phosphorsaure Natron. Auch mit diesem entsteht nicht eher ein bleibender Niederschlag von phosphorsaurem Quecksilberoxyd, als bis alles Chlormetall zersetzt ist. Es theilt jedoch dieser Niederschlag die gemeinschaftliche Eigenschaft der in Wasser unlöslichen phosphorsauren Verbindungen der Löslichkeit in freier Salpetersäure und er entspricht deshalb unserer Anforderung nicht.

Auf eine Mittheilung von Herrn Ludwig Kieffer in Gottmadingen habe ich das rothe Ferridcyankalium oder Kaliumeisencyanid zu demselben Zwecke mit dem besten Erfolge angewendet. Dieses Salz verhält sich zu salpetersaurer Quecksilberoxydlösung wie der Harnstoff. Wird nämlich zu Chlormetalllösungen, welche mit dem Kaliumeisencyanid keinen Niederschlag geben, salpetersaure Quecksilberoxydlösung zugefügt, so entsteht so lange kein Niederschlag, bis alles Chlor durch Quecksilber gebunden ist, und salpetersaures Quecksilberoxyd im Ueberschuss vorhanden ist. Dieser Niederschlag ist in kalter verdünnter Salpetersäure vollkommen unlöslich, und deshalb die Grenze der Erscheinung gar nicht an den mehr oder minder sauren Zustand der Quecksilberlösung gebunden.

Man setzt der zu prüfenden Flüssigkeit einige Körnchen Kaliumeisencyanid zu, löst dieselben auf und lässt die titrirte Quecksilberlösung aus der Bürette einfliessen, bis der Niederschlag nicht mehr durch Umrütteln verschwindet. Der Niederschlag hat eine grüngelbliche Farbe, und da er in der von dem Kaliumeisencyanid gelb gefärbten Flüssigkeit schwimmt, so erhält die Flüssigkeit die grösste Aehnlichkeit in Farbe und Ansehen mit den bekannten opalartig schillernden Uranoxydgläsern. Wenn schon bei Anwendung von Harnstoff die grösstmöglichste Reinheit der Quecksilberlösung von fremden Metallen, namentlich Wismuth, Blei, nothwendig war, so ist dies noch mehr bei Anwendung des Kaliumeisencyanids der Fall. Die kleinste Spur solcher fremden Metalle giebt sich durch eine schwache Trübung zu erkennen, welche bei vermehrtem Zusatz der Quecksilberlösung nicht entsprechend wächst, indem man von einer so höchst geringen Trübung wohl die Existenz, aber nicht leicht ihre etwas stärkere und schwächere Intensität wahrnehmen kann. Auch entsteht die Trübung nicht bei den ersten kleinen Zusätzen der Quecksilberoxydlösung, sondern erst bei Anwendung grösserer Mengen. Da diese Niederschläge mit fremden Metallen sich nicht in derselben Art, wie jener des Quecksilbers, mit Chlormetallen in lösliche Verbindungen umsetzen, so erkennt man eine solche Verunreinigung der Quecksilberlösung daran, dass eine stark getrübte Flüssigkeit durch Zusatz von Kochsalzlösung nicht vollständig aufgehellt wird, sondern dass eine sehr schwache Opalisirung constant vorhanden bleibt. Es kommt deshalb auf die grösstmöglichste Reinheit der Quecksilberlösung an.

Um sich eine solche reine Quecksilberlösung zu verschaffen, verfährt man am besten in der Art, dass man aus möglichst reinem Quecksilber und reiner Salpetersäure sich eine Krystallisation von salpetersaurem Quecksilberoxydul bereitet und diese Krystalle, nachdem man die Mutterlauge möglichst sorgfältig davon getrennt, noch einigemal umkrystallisirt. Zur Lösung muss jedesmal etwas Salpetersäure zugesetzt werden, da die neutralen Salze durch reines Wasser ein basisches Salz absetzen. Die fremden Metalle befinden sich wegen ihrer kleinen Menge immer in der Mutterlauge, weshalb es stets auf möglichst vollständige Entfernung derselben besonders ankommt. Von den so gereinigten Krystallen bringt man eine beliebige Menge in eine Porzellanschale mit Stiel und Ausguss, fügt Wasser und etwas Salpetersäure hinzu bis sich alles gelöst hat, und erhitzt dann bis zum Kochen. Nun giebt man starke reine Salpetersäure in kleinen Mengen hinzu, wodurch gelbrothe Dämpfe sich heftig entwickeln. Man lässt die Salpetersäure langsam hinzufliessen, bis keine Entwickelung von rothen Dämpfen mehr stattfindet. Die Flüssigkeit dampft man im Sandbade zur Syrupsconsistenz ab, um die überschüssige freie Säure zu entfernen, da diese Lösung auch zur Bestimmung des Harnstoffs gebraucht wird, wobei die Gegenwart freier Säure hinderlich ist, wenn sie auch für vorliegenden Zweck nicht schadet. Man löst die dicke syrupartige Flüssigkeit in destillirtem Wasser auf, wobei sich ein basi-

sches Salz ausscheidet. Dies löst man zum Theil in Salpetersäure auf, aber nicht ganz, und filtrirt in eine reine Flasche. Diese Flüssigkeit muss nun noch richtig gestellt werden. Als Urmaass dazu bedient man sich einer Zehntelkochsalzlösung. Von chemisch reinem, in einem Platintiegel abgeknistertem Kochsalze oder durchsichtigem trockenen Steinsalze wiegt man $\frac{1}{10}$ At. oder 5,846 Grm. genau ab, bringt diese Menge ohne Verlust in eine Litreflasche und löst das Ganze bei 14° R. zu 1 Litre auf. Um nun die Quecksilberlösung darnach zu stellen, misst man mit einer Pipette 10 CC. der Kochsalzlösung ab, fügt einige Körnchen Kaliumeisencyanid hinzu und lässt die Quecksilberlösung aus einer graduirten Pipette tropfenweise unter Umschütteln hineinfliessen, bis der bleibende Niederschlag erzeugt ist. Die verbrauchten CC. Quecksilberlösung werden abgelesen und notirt. Es muss nun diese Menge so verdünnt werden, dass sie genau 10 CC. beträgt. Zu diesem Zwecke bringt man die Quecksilberlösung in einen Mischcylinder (S. 38), wobei man eine Kleinigkeit zurückhält, berechnet das Volum, welches sie nach dem Versuche einnehmen muss, und füllt bis dahin mit destillirtem Wasser, mischt durch Umschütteln durcheinander, und macht dann in gleicher Art einen Controlversuch. Gesetzt, die 10 CC. Kochsalzlösung hätten 4,5 CC. Quecksilberlösung verbraucht und man hätte in der Mischflasche 600 CC. Quecksilberlösung abgelesen, so verhält sich:

$$4{,}5 : 10 = 600 : 1333^1/_3.$$

Man hatte also bis zu $1333^1/_3$ CC. anzufüllen. Man misst nun zur Controle wieder 10 CC. Kochsalzlösung ab, und lässt nach Zusatz des Kaliumeisencyanids die vorläufig gestellte Flüssigkeit einfliessen, bis der bleibende Niederschlag entsteht.

0,1 Grm. reines Chlorkalium in destillirtem Wasser gelöst und mit Kaliumeisencyanid versetzt, zeigte bei 13,2 CC. Quecksilberlösung die ersten Spuren von Trübung, bei 13,4 CC. war die Trübung so stark als bei der Titrestellung.

Multiplicirt man diese Zahlen mit dem 10000sten Theil des Atoms des Chlorkaliums, also mit 0,007457, so erhält man:

für 13,2 CC. 0,09843 Grm. Chlorkalium,
für 13,4 CC. 0,09992 „ „

statt des genommenen 0,1 Grm.

0,3 Grm. Chlorkalium = 40,1 CC. Quecksilberlösung = 0,299 Grm. Chlorkalium;

0,2 Grm. Salmiak; von 40,1 bis 77,2, also 37,1 CC. Quecksilberlösung, multiplicirt mit 0,005346 giebt 0,19834 Grm. Salmiak;

0,3 Grm. krystallisirtes Chlorbaryum mit 2 At. Wasser erhielt 24,6 CC. Quecksilberlösung. Diese multiplicirt mit 0,012205, als dem 10000sten Theil des Atoms, geben 0,300243 Grm. krystallisirtes Chlorbaryum.

Bei allen diesen Versuchen war die Quecksilberlösung sehr stark sauer, so dass sie mit den beiden anderen Indicatoren, phosphorsaurem Natron und Harnstoff, gar keine Fällung gab. Es ergiebt sich nun hieraus, dass die salpetersaure Quecksilberlösung zur Bestimmung des Chlors in Flüssigkeiten, welche keine andere schwere Metalle enthalten, mit Zuverlässigkeit angewendet werden kann. Bei alledem kann die Methode nicht entfernt mit jener durch Silberlösung unter Anwendung des neutralen chromsauren Kalis als Indicator verglichen werden. Es sind bei letzterem die Erscheinungen viel deutlicher, die Zersetzungen absolut schärfer, und die Silberlösung kann im richtigen Verhältnisse aus ihren Bestandtheilen ohne vorherige Titrestellung mit der grössten Zuverlässigkeit dargestellt werden.

Ich wünschte nun noch den Werth der angewendeten drei Indicatoren vergleichungsweise bei demselben zu bestimmenden Chlorgehalte zu prüfen. Es wurde in drei neben einander stehende Gläser aus einer Bürette in jedes 10 CC. Zehntelkochsalzlösung laufen gelassen und mit derselben möglichst neutralen Quecksilberlösung, welche mit Kaliumeisencyanid auf die Kochsalzlösung gestellt war, unter Anwendung der drei Indicatoren die Trübung hervorgebracht. Sie verbrauchten:

1) mit phosphorsaurem Natron 10,5 CC.,
2) mit Harnstoff . . . . 14,8 „
3) mit Kaliumeisencyanid . 10 „

derselben Quecksilberlösung. Der Unterschied dieser Zahlen hängt von der Wirkung der freien Salpetersäure auf den zu erzeugenden Niederschlag ab, und man sieht hieraus, dass der Harnstoff der am wenigsten brauchbare Indicator ist, dass ihm das phosphorsaure Natron folgt, und dass der beste das Kaliumeisencyanid ist, wie sich auch schon aus den sehr guten Resultaten der oben mitgetheilten Analysen schliessen liess.

Würde man bei Anwendung von Harnstoff die mit der Quecksilberlösung hinzukommende freie Säure immer neutralisiren, so müssten die Resultate ebenfalls genauer ausfallen. Auch Liebig hatte dies schon bemerkt, und zur Bindung der freien Säure eine concentrirte Lösung von Glaubersalz zugesetzt. Die Verbesserung der Chlorbestimmung durch Silber macht es überflüssig, diesen Gegenstand weiter zu verfolgen. Bis jetzt hatte das salpetersaure Quecksilberoxyd vor den Silbersalzen den Vorzug, dass das Ende des Versuches durch den Anfang der Reaction angezeigt wurde. Bei Anwendung der Silberlösung war sonst der Versuch beendigt, wenn kein Niederschlag (keine Reaction) mehr entstand. Durch Hinzuziehen des chromsauren Kali ist auch die Silberlösung in die erste Reihe getreten, indem die Entstehung des chromsauren Silberoxyds, also eine sichtbare Reaction, das Ende des Versuches bezeichnet.

Bei der Chlorbestimmung im Harne gab eine möglichst neutrale Quecksilberlösung, welche auf Kaliumeisencyanid gestellt war, gute Resultate.

5,85 CC. Harn erforderten:

1) 16,3 CC. Silberlösung,
2) 16,4 „ Quecksilberlösung,
3) 16,35 „ „

Aus dem Versuche 1) kann man schliessen, dass die Versuche 2) und 3) richtig sind, aber nicht umgekehrt. Der Zusatz von Kaliumeisencyanid zum Harne gab keine richtige Resultate. Es entstehen viel zu frühe Trübungen, welche jede Beurtheilung über den Verlauf der Operation unmöglich machen. In einem Harne, welcher bei 16,3 CC. Quecksilberlösung eine bleibende Trübung zeigte, erschien unter Zusatz von Kaliumeisencyanid schon eine solche bei 5 bis 6 CC. Quecksilberlösung; dieselbe nahm bei fernerem Zusatz langsam zu, allein an der bedeutsamen Stelle von 16,3 CC. konnte keine deutliche Veränderung mehr wahrgenommen werden. Wenn also die salpetersaure Quecksilberoxydlösung bei reinen Chloriden durch den Zusatz von Kaliumeisencyanid wesentlich gewonnen hat, so dehnt sich dieser Vortheil nicht auf die Harnanalyse aus, und es wird bei dieser wohl die Anwendung der Silberlösung den Vorrang behalten.

Ueberhaupt bezweifle ich, ob die Quecksilberlösung häufige Anwendung wird finden können, wegen der ungemeinen Empfindlichkeit, welche das Kaliumeisencyanid gegen die kleinsten Spuren gelöster Metalle hat, indem man selten eine zur Analyse sich darbietende Substanz so frei von diesen Körpern finden wird, dass sie nicht schon von selbst eine Trübung veranlasste. Auch hier wird die Silberlösung den Vorzug behaupten.

Die Bestimmung des Chlors in Mineralwassern ist so leicht und einfach, dass man sie ganz bequem an der Quelle selbst vornehmen kann, wenn man mit den Flüssigkeiten, einer Pipette und einer Bürette versehen ist. Da die Gehalte der Mineralwasser meistens auf 10000 Theile angegeben werden, damit die Hauptbestandtheile wenigstens als ganze Zahlen erscheinen, so kann man die Analyse sogleich so einrichten, dass die verbrauchten CC. Silberlösung die Theile in 10000 Theilen Mineralwasser angeben. Dies findet statt, wenn man von dem Mineralwasser 58,46 CC. aus einer Pipette auslaufen lässt und zur Analyse verwendet. Bei eigentlich salinischen Wassern würde man zu viel Silber bei einer solchen Menge Wasser gebrauchen, und man misst 5,85 CC. ab, wo alsdann die verbrauchten CC. Silberlösung die Theile Kochsalz im Litre oder in 1000 Raumtheilen angeben. Dies ist aus Folgendem vollkommen einleuchtend. Die Zahl 58,46 ist das Atomgewicht des Kochsalzes, und zehnmal so viel, als in 1 Litre Zehntelkochsalzlösung enthalten ist. Es würden also 10 Litre oder 10000 CC. Silberlösung dazu gehören, um diese Menge Kochsalz zu zersetzen; folglich stellt jeder CC. Silberlösung den zehntausendsten Theil obiger Kochsalzmenge vor, oder 1 Thl. Kochsalz in 10000 Volumen Wasser. Hat man 5,85 CC. Wasser abgemessen, so würde es, wenn es nur Kochsalz wäre, 1000 CC. Silberlösung erfordern; es ist also jeder CC. Silberlösung gleich 1 Thl. Kochsalz in 1000

Volumen Wasser. Zur praktischen Anwendung wurden 58,46 CC. Heilbrunnen, eine Mineralquelle im Brohlthale, abgemessen, mit chromsaurem Kali versetzt und bis zur röthlichen Färbung Silberlösung zugesetzt.

Es wurden 1) von 44,5 bis 61,6 oder 17,1 CC. Silberlösung verbraucht.

2) Von 61,6 bis 78,7 ebenfalls 17,1 CC. Silberlösung. Der Versuch heisst, in Worten ausgedrückt: 10000 CC. Heilbrunnen enthalten 17,1 Grm. Kochsalz; oder 1 Litre enthält 1,71 Grm. Kochsalz.

Es wurden nun viermal hintereinander 10 CC. desselben Wassers herausgezogen und dem Versuche unterworfen. Als Mittel der sehr nahe übereinstimmenden Zahlen wurden 2,92 CC. Silberlösung gefunden. Diese nach Nro. 129 der Tabelle auf Kochsalz berechnet, geben: 0,01707 Grm. Kochsalz in 10 CC. Wasser, also 17,07 Grm. in 10000 CC., sehr nahe wie oben. Eine ältere Analyse desselben Mineralwassers von Professor Bischof in Bonn giebt 16,666 Theile in 10000 an.

Ganz besonders nützlich ist die Chlorbestimmung bei natürlichen Trinkwassern und Brunnen. Da das chromsaure Silberoxyd nicht absolut unlöslich ist, so würde bei einem sehr kleinen Gehalte von Chlormetall eine zu grosse Menge Wasser gefärbt werden müssen. $^1/_2$ Litre destillirtes Wasser mit chromsaurem Kali versetzt, zeigte erst bei einem Zusatze von 16 bis 18 Tropfen Silberlösung einen sichtbaren rothen Niederschlag. In diesem Falle dampft man das mit etwas kohlensaurem Natron versetzte Wasser auf ein kleineres Volum ein und macht alsdann den Versuch.

1 Litre hiesiges Brunnenwasser zur Trockne eingedampft und wieder gelöst, erforderte 17,15 CC. Silberlösung. Das giebt 0,10025 Grm. Kochsalz im Litre.

Ueber die Löslichkeit des chromsauren Silberoxyds in Wasser.

Da die Löslichkeit des chromsauren Silberoxyds von Einfluss auf das Resultat obiger Analyse ist, so wurde dieser Punkt einer besonderen Untersuchung unterworfen. Reines neutrales chromsaures Kali wurde in destillirtem Wasser gelöst und mit neutralem salpetersauren Silberoxyd gefällt, aber so, dass chromsaures Kali im Ueberschuss blieb, was an der gelben Farbe des Filtrats zu erkennen war. Dieses wurde mit einigen Tropfen Kochsalzlösung versetzt, wodurch eine schwache Opalisirung entstand. Die Flüssigkeit wurde warm gestellt, allein es schied sich doch kein Chlorsilber in Flocken ab.

Das Abwaschwasser hatte immer einen schwachen Stich ins Gelbe. Als das Pulver vollkommen ausgesüsst war, erzeugte das ablaufende Wasser mit Kochsalzlösung eine etwas stärkere Trübung, als anfangs die concentrirte Salzlauge. Es wurde ein Theil des vollkommen ausgewasche-

nen Salzes mit destillirtem Wasser zusammengebracht und häufig geschüttelt, dann noch 24 Stunden stehen gelassen. Es wurden 100 CC. mit einer Pipette herausgenommen und in einem leichten Porzellantiegel verdampft. Der Rückstand wog 0,015 Grm. Demnach ist 1 Thl. chromsaures Silberoxyd bei 14° R. löslich in 6666,6 CC. oder Grm. Wasser.

Es wurde nun von dem nassen ausgewaschenen chromsauren Silberoxyd eine Quantität mit destillirtem Wasser vermischt, zum Kochen erhitzt und 10 Minuten im Kochen erhalten, die heisse Flüssigkeit auf ein Filtrum gegossen und das Durchgelaufene in die Kochflasche zurückgegossen, bis Trichter und Filtrum kochend heiss waren. Nun wurden 100 CC. ablaufen gelassen und das Glas mit der deutlich gelb gefärbten Flüssigkeit in kaltes Wasser gesetzt. Es setzte dabei einen geringen Niederschlag von chromsaurem Silberoxyd ab. Die 100 CC. hinterliessen 0,027 Grm. chromsaures Silberoxyd. Es ist demnach das chromsaure Silberoxyd in 3704 Thln. siedenden Wassers löslich. Für die Silberanalyse mit chromsaurem Kali geht daraus die Anwendung hervor, dass man nicht überflüssig verdünnen soll, dass man sehr verdünnte Flüssigkeiten (Brunnenwasser, Flusswasser) erst durch Eindampfen concentriren soll, und dass man warme Flüssigkeiten nicht messen soll.

Chlor, Brom und Jod in salzartigen Verbindungen zusammen.

131. 1 CC. Silberlösung = 0,014343 Grm. Chlorsilber.

§. 139. Wenn diese drei Salzbilder alle zusammen oder je zwei zusammen in einer Verbindung vorkommen, so kann man, wegen der grossen Aehnlichkeit des chemischen Verhaltens derselben, eigentliche Trennungsmethoden in den meisten Fällen nicht anwenden, sondern die Bestimmung geschieht auf indirectem Wege.

Man kann Chlor und Jod annähernd durch die Löslichkeit des Chlorsilbers in Ammoniak und die Unlöslichkeit oder Schwerlöslichkeit des Jodsilbers trennen. Die Resultate gehören aber nicht zu den schärfsten.

Ausserdem lässt sich Jod durch sein Verhalten zu neutralem Eisenchlorid von Chlor und Brom trennen. Da ein eigentliches Eisenjodid nicht zu existiren scheint, oder sich wenigstens durch blosse Erhitzung in Eisenjodür und Jod trennt, so kann man aus einer Jodverbindung durch Destillation mit überschüssigem Eisenchlorid die ganze Menge des

Jods als solches ausscheiden und am besten mit unterschwefligsaurem Natron bestimmen.

Es bleibt alsdann in der Flüssigkeit eine dem Jod entsprechende Menge Eisenchlorür, welche mit Chamäleon bestimmt werden kann. Wenn demnach alle drei Salzbilder zugleich vorhanden sind, so kann man das Jod durch die genannte Methode isoliren und allein bestimmen. Wollte man im Rückstande der Destillation noch das Chlor und Brom bestimmen, so müsste man statt des Eisenchlorids ein anderes Eisenoxydsalz, beispielsweise schwefelsaures Eisenoxyd-Ammoniak oder schwefelsaures Eisenoxydkali (Eisenalaun) anwenden. Im Allgemeinen kommen aber die drei Salzbilder sehr selten zusammen vor, und der häufigste Fall ist jener, wo viel Chlor mit wenig Brom (Mutterlaugen der Salinen), viel Chlor mit wenig Jod (Kelp, Varec), oder viel Jod mit wenig Chlor (künstliche Jodpräparate, unreines Jodkalium) zusammen vorkommen.

Chlor und Brom*).

§. 140. Diese beiden Körper können analytisch gar nicht getrennt werden. Die Löslichkeit beider Silberverbindungen in Ammoniak ist sehr wenig verschieden, und es giebt auch bis jetzt keinen Körper, welcher einen der beiden Stoffe ohne den anderen durch Destillation zu trennen erlaubte. Es bleibt also ihre Trennung, wie bisher, der indirecten Methode überlassen. Die älteste und gewöhnlichste Art der Ausführung besteht darin, dass man einen Theil von dem bromhaltigen Silberniederschlage, dessen Gewicht im Ganzen bestimmt wurde, in einem Strome von Chlorgas erhitzt, bis er keine Gewichtsabnahme mehr zeigt, und aus dem ermittelten Gewichtsverluste das Brom berechnet.

Eine Modification besteht darin, dass man den gemischten Niederschlag ganz und gar in einer Kugelröhre mit Wasserstoffgas reducirt, und aus dem Gewichte des trockenen Niederschlags und jenem des darin enthaltenen metallischen Silbers das Brom berechnet, oder endlich, dass man den Niederschlag mit Zink reducirt, was jedoch Rose als ungenau verwirft.

Alle diese Operationen sind sehr mühsam; sie erfordern ein mehrere Stunden dauerndes Glühen und Entwickeln des Chlorgases, sowie viele Wägungen, und dürfen nur mit kleinen Mengen Substanz ausgeführt werden, wenn die Operation nicht Tage lang dauern soll. Dadurch wird von einem Theile auf das Ganze geschlossen und der Fehler in jedem Falle multiplicirt.

*) Vergl. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 93, S. 76.

Eine wesentliche Verbesserung hat die Methode durch Fehling erhalten, welcher entdeckte, dass bei theilweiser Fällung der Chlor- und Bromverbindung mit Silber der ganze Bromgehalt in dem ersten Niederschlage enthalten sei. Denn obschon Chlor grössere Affinität zu den Metallen hat, als das Brom, so veranlasst dennoch die grössere Unlöslichkeit des Bromsilbers gegen das Chlorsilber einen allmäligen Austausch, bis alles Brom gefällt ist.

Es gehört deshalb zur vollständigen Fällung eine längere Digestion des Niederschlages und öfteres Umschütteln, damit alles Brom wirklich in den Niederschlag komme. Warum Fehling eine Erwärmung des Niederschlages in der Flüssigkeit vermieden haben will, lässt sich nicht finden, da eine solche bei genügender Verdünnung und späterer Abkühlung die Zersetzung nur beschleunigen musste.

Fehling behandelt nun einen bestimmten Theil des gewogenen Niederschlages in einer Kugelröhre mit Chlorgas in bekannter Weise.

Um diese so langwierige, auch leicht zu Täuschungen und Fehlern führende Methode, wenn unzersetzte Bromsilberüberreste umhüllt bleiben, zu vermeiden, habe ich die Sache gerade umgekehrt. Man wäge das reine Silber, was zur Fällung genommen wird, und wende dies ganz an. Bestimmt man nun noch das Gewicht des aus dem Silber erhaltenen Niederschlages, so hat man alle Data, um das Brom zu berechnen. Es lässt sich nicht leicht ein Körper reiner darstellen und schärfer abwägen, als reines ausgewalztes Silber. Nachdem man das Silber in derjenigen Menge abgewogen hat, dass es in jedem Falle hinreicht, den ganzen Bromgehalt und noch einen Theil des Chlorgehaltes zu fällen, bringt man es in eine Kochflasche, löst es in verdünnter Salpetersäure ohne Verlust auf und fügt die zu untersuchende Flüssigkeit, gewogen oder gemessen, hinzu. Man lässt das Ganze 24 Stunden unter öfterem Umrütteln stehen und bestimmt das Gewicht des Niederschlages. Das kann mit oder ohne Filtration geschehen. Im ersten Falle bringt man den ganzen Niederschlag auf ein Filtrum, dem man ein anderes von demselben Papiere ganz gleich gemacht hat. Nach gehörigem Auswaschen trocknet man beide Filter in demselben Raume, zuletzt bei mindestens 120° C. (96° R.), legt beide zwischen zwei Paar ganz gleich gemachten Uhrgläsern auf die Wage, und bestimmt das Mehrgewicht des mit dem Niederschlage versehenen Filters.

Ohne zu filtriren lässt man die Flüssigkeit in einem vorher gewogenen Porzellantiegel absetzen, zieht die klare Flüssigkeit mehremal mit einem Quetschhahnheber ab, bis das Wasser auf Platinblech keine Flecken mehr lässt, trocknet dann aus und bestimmt das Gewicht des Niederschlages. Da von dem Silberniederschlag immer kleine Theilchen auf der Oberfläche schwimmen, so hat man Sorge zu tragen, dass man mit dem Heber nur den mittleren Theil herausziehe.

Man hat demnach zwei Thatsachen: 1) das absolute Gewicht des brom- und chlorhaltigen Silberniederschlages durch unmittelbare Wä-

gung; 2) das Gewicht des darin enthaltenen Silbers aus der zur vollständigen Fällung beider Körper verwendeten Silbermenge.

Wir gelangen nun durch folgende Betrachtung zur Berechnung des Broms und des Chlors in der Verbindung.

Bei der gleichen Menge Silber wiegt Bromsilber mehr als Chlorsilber, und zwar gerade so viel, als das Atom Brom schwerer ist, als das Atom Chlor, nämlich 80 weniger 35,46 oder 44,54.

187,97 Bromsilber geben, wenn man durch einen Strom Chlor das Brom in der Hitze austreibt, 143,43 Chlorsilber. Wir machen diese letzte Operation nicht, sondern berechnen die Menge des Chlorsilbers aus dem Gewicht des angewandten reinen Silbers. Da 107,97 Silber 143,43 Chlorsilber geben, so ist

$$107{,}97 \,.\, x = 143{,}43, \text{ woraus } x = 1{,}328.$$

Man hat also das angewandte Silber mit 1,328 zu multipliciren, um die entsprechende Menge Chlorsilber zu erhalten. Zieht man diese berechnete Menge von der gewogenen Menge des Bromchlorsilbers ab, so erhält man die Differenz, aus der man das Brom leicht berechnet. Da auf 44,54 Diff. 1 At. Brom = 80 kommt, so ist die gefundene Differenz mit $\frac{80}{44{,}54}$ oder mit 1,796 zu multipliciren, um das Brom in Grammen zu erhalten.

Der Niederschlag mag so viel Chlorsilber wie immer enthalten, dies hat auf das Resultat keinen Einfluss; denn wäre er reines Chlorsilber, so würde er so viel wiegen, als die Berechnung aus dem Silber ergiebt; es würde dann keine Differenz erscheinen und folglich wäre auch der Bromgehalt gleich Null.

In gleicher Art kann man auch den Chlorgehalt berechnen. Die Differenz 44,54 ist proportional einem Atom Chlor. Es ist also auch hier

$$44{,}54 : 35{,}46 = \text{Diff.} : \text{Chlor},$$

$$\text{also Chlor} = \frac{\text{Diff. } 35{,}46}{44{,}54} = 0{,}796\text{mal die Differenz.}$$

Die beiden Zahlen 0,796 und 1,796 verhalten sich wie die Atomgewichte des Chlors und Broms, aus denen sie durch Division mit derselben Zahl (44,54) entstanden sind. Die Differenz beider Zahlen ist immer gleich 1; für das Brom war der Factor $\frac{Br}{Br - Cl}$, und für das Chlor $\frac{Cl}{Br - Cl}$. Zieht man den zweiten vom ersten ab, so ist

$$\frac{Br}{Br - Cl} - \frac{Cl}{Br - Cl} = \frac{Br - Cl}{Br - Cl} = 1.$$

Es ist einleuchtend, dass, je grösser der Bromgehalt des Gemenges ist, desto grösser auch die Gewichtsdifferenz des gemischten und des auf Chlorsilber berechneten Niederschlages ist, und dass alsdann das Resultat zuverlässiger werden müsse. Da in den meisten Fällen der Bromgehalt gegen den Chlorgehalt sehr klein ist, so ist dem Umstande einer grossen

Differenz kein Vorschub geleistet. Darin besteht schon der Vorzug von Fehling's Methode, dass er durch theilweise Fällung einen weit bromreicheren Niederschlag erhält. Ich habe, diesen Weg verfolgend, ein noch schöneres Resultat erhalten, indem ich das Brom isolirte und dadurch einen Niederschlag erzeugte, der den ganzen Bromgehalt einschliesst und so rein ist, dass er gelb erscheint.

Wenn man Bromsalze mit Salzsäure und Braunstein destillirt, so geht erst alles Brom über, und man kann den Moment, wo das letzte Brom übergeht, ganz scharf erkennen, indem in der Röhre gelb und farblos dicht an einander stossen. Es kommt nicht darauf an, dass nicht auch etwas Chlor übergehe, wenn nur alles Brom übergegangen ist.

Das Brom leitet man in überschüssiges Ammoniak, worin sich Bromammonium bildet. Dieses wird mit Salpetersäure genau gesättigt und mit Zehntel-Silberlösung gemessen. Der Niederschlag ist licht citronengelb und fast reines Bromsilber, dessen Gewicht bestimmt wird.

Aus dem Gewicht des gewogenen und des zu Chlorsilber berechneten Niederschlages findet man, wie oben, das Brom. Diese Methode ist ganz besonders am Platze, wenn der Bromgehalt allein mit grosser Schärfe bestimmt werden soll, wie in den Mutterlaugen der Salinen, wo der Chlorgehalt eine fast gleichgültige Sache ist.

Anwendungen dieser Methoden mit Belegen sind an der bezeichneten Stelle der Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 93, S. 76, mitgetheilt worden.

Diese Analyse ist hier als Gewichtsanalyse behandelt. Wenn man aber statt das Silber abzuwägen, womit man fällt, die Fällung aus der Bürette mit Zehntel-Silberlösung vornimmt, so gehört sie hierhin. Man hat alsdann für jeden CC. Zehntel-Silberlösung 0,014346 Grm. Chlorsilber in Anrechnung zu bringen.

Chlor und Jod.

§. 141. Beide lassen sich körperlich trennen, wenn man das Gemenge mit Eisenchlorid destillirt; das übergehende Jod kann mit unterschwefligsaurem Natron bestimmt werden. Alsdann kann man in einer frischen Menge beide mit Zehntel-Silberlösung fällen, und zieht nun die dem Jod entsprechende Menge CC. Zehntellösung von der Silberlösung ab, so bleibt diejenige Zahl übrig, die auf Chlor zu berechnen ist.

Sie lassen sich aber auch durch die indirecte Analyse bestimmen.

Man versetze die neutrale Lösung mit etwas neutralem chromsauren Kali und bewirke die Fällung mit Zehntel-Silberlösung, bis die rothe Farbe des chromsauren Silberoxyds erscheint. Man bemerke die verbrauchten CC.

Den Niederschlag säuere man mit Salpetersäure an, wasche ihn

durch Sedimentiren in einer Platinschale aus oder süsse ihn auf einem gewogenen Filtrum aus, trockne ihn und bestimme sein Gewicht.

Man weiss nun das Gewicht des gemischten Niederschlages von Jod- und Chlorsilber; und man weiss das Gewicht des ihm entsprechenden reinen Chlorsilbers, wenn man die verbrauchten CC. Silberlösung mit 0,014346 multiplicirt.

Die Differenz von Jod- und Chlorsilber ist wiederum genau dieselbe wie zwischen Jod und Chlor, also 127 weniger 35,46 = 91,54. Dieser Differenz entspricht das Jod;

$$91{,}54 : 127 = \text{Diff.} : \text{Jod},$$

$$\text{also Jod} = \frac{127 \,.\, \text{Diff.}}{91{,}54} = 1{,}387\text{mal die Differenz,}$$

$$\text{und ebenso ist Chlor} = \frac{35{,}46 \,.\, \text{Diff.}}{91{,}54} = 0{,}381\text{mal die Differenz, und wie}$$

oben der Unterschied der beiden Quotienten = 1.

Es wurde zur Prüfung der Richtigkeit folgende Analyse vorgenommen:

0,2 Grm. reines trockenes Jodkalium wurde in Wasser gelöst, mit einigen Tropfen chromsauren Kalis versetzt und mit Silberlösung austitrirt. Es wurden 12,1 CC. verbraucht. Ferner wurden 0,2 Grm. reines Chlorkalium in gleicher Weise gemessen und dazu 26,95 CC., im Ganzen also 39,05 CC. $^1/_{10}$ Silberlösung verbraucht. Die Fällungen sind getrennt vorgenommen worden, um sogleich eine Controle über die richtige Bestimmung der einzelnen Bestandtheile zu haben. Obige 12,1 CC. Silberlösung geben mit 0,016611 multiplicirt 0,20099 Grm. Jodkalium, und die 26,95 CC. Silberlösung geben 0,20096 Grm. Chlorkalium.

Bei einer wirklichen Analyse hätte man im Ganzen nur die Summe von 12,1 und 26,95 = 39,05 CC. erhalten.

Der getrocknete Niederschlag von Jod- und Chlorsilber wog 0,672 Grm.

Obige 39,05 CC. Silberlösung mit 0,014346 multiplicirt geben 0,56021 Grm. Chlorsilber, und diese von 0,672 Grm. abgezogen lassen 0,11179 Grm. Differenz. Diese mit 1,387 multiplicirt geben 0,155 Grm. Jod, während die Berechnung 0,153 Grm. giebt.

Die gefundenen 0,155 Grm. Jod entsprechen im System $\frac{0{,}155}{0{,}0127}$ = 12,2 CC. Silberlösung; es sind aber im Ganzen 39,05 CC. verbraucht worden, also auf das Chlor noch 26,85 CC. (gefunden oben 26,95). Diese mit 0,003546 multiplicirt geben 0,09521 Grm. Chlor. Die Berechnung ergiebt in 0,2 Grm. Chlorkalium 0,0951 Grm. Chlor.

J o d.

§. 142. Jod kann aus seinen löslichen Verbindungen durch Palladiumchlorür oder salpetersaures Palladiumoxydul gefällt und bestimmt werden. Eine

hierauf bezügliche Abhandlung von **Kersting** ist in den Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 87, S. 25 mitgetheilt. Beim Vermischen eines löslichen Jodmetalls mit der Palladiumlösung entsteht, je nach der Verdünnung, eine bräunliche, braune oder schwarze Färbung, die anfangs wie eine durchsichtige Substanz erscheint. Durch Schütteln, Erwärmen, Stehenlassen ballt sich jedoch der aus Palladiumjodür bestehende Niederschlag zu schwarzen Flöckchen zusammen und die Flüssigkeit erscheint farblos oder hellbräunlich gefärbt. Man kann nun eine neue Fällung erkennen.

Vor Allem kommt es darauf an, die Stärke der Palladiumlösung zu bestimmen, d. h. sie zu titriren. Es wird angenommen, man habe aus dem Handel eine Palladiumlösung von unbekannter Stärke bezogen, oder man habe sich solche aus Palladiummetall selbst bereitet. Da dieses Metall selten ganz rein ist, man wenigstens nicht seiner Reinheit versichert sein kann, so muss man in jedem Falle seine Stärke bestimmen, und zwar durch dieselbe Operation, deren man sich nachher bedient, um mit dieser Palladiumlösung das Jod zu bestimmen. Letzteres darf weder als freies Jod, noch als Jodsäure, sondern muss als Jodmetall vorhanden sein. Wegen der Schärfe der Reaction muss sowohl die Jodlösung als die Palladiumlösung stark verdünnt sein.

Als Urmaass des Jods bereitet man sich eine Jodkaliumlösung, welche $^1/_{1000}$ wirkliches Jod enthält. Man wäge von chemisch reinem Jodkalium 1.308 Grm. genau ab und löse es zu 1 Litre in destillirtem Wasser. Von dieser Lösung, die wir hier Jodlösung benennen wollen, enthält ein Cubikcentimeter genau ein Milligramm Jod.

Von der Palladiumlösung mache man eine beliebige, aber bekannte Verdünnung, z. B.: Man bringe mit einer Vollpipette 10 CC. in eine 500 CC.-Flasche, fülle bis zum Striche an und schüttele tüchtig um. Mit dieser Palladiumlösung fülle man eine Bürette. Man nehme jetzt 10 CC. Jodlösung, bringe sie in ein Glas mit Glasstopfen und verdünne sie noch etwas auf 50 bis 80 CC. Dieses Glas stelle man in warmes Wasser, setze nachher einige Tropfen Salzsäure zu und wenn die Flüssigkeit warm ist, bringe man sie unter die Bürette. Man lässt nun die Palladiumlösung einfliessen, wodurch sogleich eine starke Färbung und Fällung entsteht. So lange man noch gegen den Porzellanfuss der Etagere das Entstehen neuer Trübungen bemerkt, fahre man unter Umschwenken mit Zusatz der Palladiumlösung fort. Sobald die Erscheinung unklar wird, schüttelt man das Gemenge um und lässt absetzen. Man erkennt nun wieder in der etwas abgeklärten Flüssigkeit, ob neue Fällungen entstehen. Die dunkeln Wölkchen bilden sich bei grösserer Verdünnung etwas später. Nach wiederholtem Umschütteln und je weiter die Fällung bereits fortgeschritten ist, muss man länger warten und klarer absetzen lassen. Man giesst nun etwas von der überstehenden Flüssigkeit auf ein Uhrglas, hält dies über Porzellan und giebt einige Tropfen Palladiumlösung zu. Man erkennt jetzt deutlicher, ob die Fällung noch weiter geht, da man einen weissen Untergrund hat. Die Flüssigkeit giesst man

aus dem Uhrglas zurück, setzt nach dem Ausspruch des Versuches eine kleine Menge Palladiumlösung zu, schüttelt um und lässt wieder absetzen. In dieser Art fährt man fort, bis keine sichtbare Bräunung mehr auf dem Uhrglase entsteht. Das ist das Ende der Erscheinung.

Man wiederholt die ganze Operation noch einigemal mit anderen Mengen Jodlösung, um sowohl die Uebereinstimmung als die Verhältnissmässigkeit der Resultate zu ermitteln.

Man erfährt so den Werth oder Titre der Palladiumlösung in Jod ausgedrückt, und kann diese Flüssigkeit direct mit diesem Titre gebrauchen oder sie auch so stellen, dass sie der Jodlösung gleichwerthig ist.

Als Beispiel möge ein concreter Fall dienen.

10 CC. der concentrirten Palladiumlösung wurden zu 500 CC. verdünnt.

Von der verdünnten Palladiumlösung wurden gebraucht

auf 10 CC. Jodlösung 1) 4,7 CC.
" " " " 2) 4,7 "
" " " " 3) 4,8 "

auf 20 CC. 9,3 CC., also
auf 10 CC. 4) 4,65 CC.
" " " 5) 4,7 CC.

Als Mittel könnten 4,7 CC. angenommen werden, und der Titre wäre: 4,7 CC. Palladiumlösung sind = 0,010 Grm. Jod.

Von dieser Lösung würden obige 500 CC.

$$= \frac{500 \times 0,010}{4,7} = 1,064 \text{ Grm. Jod}$$

sein.

Verdünnt man deshalb die 10 CC. der concentrirten Palladiumlösung zu 1064 CC., so ist die Palladiumlösung gleichwerthig der Jodlösung. Nachdem dies ausgeführt worden, zeigte sich die Palladiumlösung richtig. Auf 10 CC. Jodlösung wurde mit 10 CC. Palladiumlösung beim letzten Tropfen noch eine leichte Färbung erzeugt, bei 10,1 CC. aber nicht mehr.

Diese Titrestellung kann man auch benutzen, um die ursprüngliche Stärke der concentrirten Palladiumlösung zu ermitteln. Das Atomgewicht des Palladiums ist 53,24 und die Jodverbindung enthält gleiche Atome Jod und Palladium.

Obige 4,7 CC. verdünnte Palladiumlösung, welche = 10 CC. Jodlösung waren, enthalten das Aequivalent von 0,010 Grm. Jod an Palladium

$$127 : 53,24 = 0,010 : x = 0,00419 \text{ Grm.},$$

also 4,7 CC. verdünnte Palladiumlösung enthalten 0,00419 Grm. Palladiumlösung; folglich enthält die ganze Menge der 500 CC. verdünnter oder 10 CC. concentrirter Palladiumlösung

$$4{,}7 : 0{,}00419 = 500 : x$$

$$x = 500 \times \frac{0{,}00419}{4{,}7} = \frac{2{,}095}{4{,}7} = 0{,}445 \text{ Grm. Palladium.}$$

Dieselbe Berechnung gilt auch für die gleichwerthig gestellte Palladiumlösung. 1000 CC. derselben werden das Aequivalent von 1 Grm. Jod = 0,419 Grm. Palladium enthalten, also in 1064 CC. sind 0,419 × 1064 = 0,445 Grm. Palladium enthalten.

Die Ausführung einer Analyse wird ganz in derselben Weise bewerkstelligt, wie oben die Titrestellung. Als diese Arbeit nicht störend werden von Kersting folgende Substanzen bezeichnet: Verdünnte Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Essigsäure, die neutralen Kali-, Natron- und Ammoniaksalze dieser Säuren, Chlorcalcium, Chlorzink, Bleizucker, Zucker, Harnsäure, das Destillat von Urin mit Schwefelsäure, Alkohol, Aether, Citronenöl, Stärkekleister; dagegen störend wirken freie Alkalien, die übrigens durch das Verfahren, welches Säurezusatz vorschreibt, ausgeschlossen sind, freies Chlor, Brom, Jod, Cyan, viel Salpetersäure in der Hitze, schweflige Säure. Aber auch diese Körper lassen sich leicht beseitigen, sowie man Chlor, Jod und Brom durch schwefligsaures Natron wegnehmen kann, die schweflige Säure selbst durch Chlorkalklösung und Salzsäure. Durch Stärkekleister wird diese Sättigung genau angegeben.

Kersting führt an, dass, wenn man die Jodlösung in die Palladiumlösung gebe, die Abklärung leichter stattfände. Ich habe dies bei einigen Versuchen nicht bemerken können.

Die gebildeten Niederschläge von Jodpalladium kann man in einem Cylinderglase ansammeln, auswaschen, dann in einem Porzellantiegel mehremale absetzen lassen und davon abgiessen, zuletzt austrocknen, glühen, und das rückständige Palladiumpulver wieder in Königswasser zu gleichem Zwecke lösen. Man gewinnt so fast alles Material wieder, was diese Analyse zugänglicher macht, als wie sie sonst bei dem hohen Preise des Palladiums sein würde.

P a l l a d i u m.

§. 143. Ist Palladium in einer Lösung vorhanden, so kann es durch Jodkalium gefällt werden, und es würde sich das umgekehrte Verfahren von der Jodbestimmung (siehe den vorigen Paragraphen) von selbst anbieten. Es kommen jedoch solche Analysen zu selten vor, als dass man nicht noch lieber das Jodpalladium fällen, auswaschen und durch Glühen in reines Palladium verwandeln wollte.

Silber.

1. Im Systeme.

§. 144. Maassflüssigkeiten: Zehntelkochsalzlösung mit 5,846 Grm. reinem Kochsalz im Litre.

Zehntelsilberlösung mit 10,797 Grm. Silber oder 16,997 Grm. salpetersaurem Silberoxyd im Litre.

Namen.	Formel.	Atom-gewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Kochsalzlös. = 1 P. Substanz.	1 CC. Zehntel-Kochsalzlösung ist gleich
132. Silber . . .	Ag	107,97	1,08 Grm.	0,010797 Gr.

Die Bestimmung des Silbers ist die umgekehrte der Chlorbestimmung. Sie kann entweder auf die chromsaure Silberreaction, oder auf das Aufhören des Niederschlages gegründet werden. Für chemische Zwecke ist die erste Methode einfacher und leichter auszuführen.

Hat man eine saure Silberlösung, so stumpfe man dieselbe mit chlorfreiem kohlensauren Natron ab, wobei auch ein kleiner Ueberschuss von kohlensaurem Natron nicht schadet, setze etwas chromsaures Kali hinzu und dann die Zehntelkochsalzlösung, bis die rothe Farbe verschwindet. War das chromsaure Silberoxyd schon eine Zeit lang gebildet, so zersetzt es sich nicht augenblicklich mit der Kochsalzlösung, und man ist genöthigt, den eigentlichen Punkt zu überschreiten. Man geht deshalb mit Zehntelsilberlösung rückwärts, bis die rothe Farbe wieder erscheint und stehen bleibt. Zieht man die Silberlösung von der Kochsalzlösung ab, so bleibt das Maass des Silbers in $^1/_{10}$ Kochsalzlösung ausgedrückt. Es dürfen bei dem Silber nicht solche Stoffe sein, welche mit dem chromsauren Kali eine Fällung geben.

Die zweite Methode der Fällung bis zum Aufhören der Bildung eines Niederschlages wird bei der technischen Silberprobe vorzugsweise angewendet.

Es kann hier bemerkt werden, dass Pisani*) die blaue Jodstärke zur Bestimmung von Silber empfohlen hat. Sie wird aus filtrirter Stärkelösung durch Schütteln mit Jod bereitet. Allerdings wird die Jodstärke von Silberlösung entfärbt, aber ausser dem Silber thun dies noch Quecksilberoxydul- und Oxydsalze, Zinnoxydul, arsenige Säure, Antimonoxyd-

*) Annal. des Mines X. 83.

salze und noch mehre andere. Die Jodstärkelösung ist unvermeidlich so verdünnt, dass man nur sehr kleine Mengen Silber (etwa 0,010 Grm.) bequem damit messen kann. Da der Fall so äusserst selten eintreten kann, dass Silber nicht von einem der hinderlichen Metalle begleitet ist, nie in so kleiner Menge vorhanden ist, so hat die Methode wenig Anwendung. In concentrirtem Zustande scheidet sich die Jodstärke von einer bräunlich gefärbten Flüssigkeit ab. Gerade beim Silber besitzen wir die schärfsten Methoden sowohl in der Ausfällung als in der Anwendung des chromsauren Kalis.

2. Empirisch-technische Silberprobe.

Die Silberprobe hat den Zweck, den Gehalt an Silber in Münzen, Geräthen und Zainen auf das Schärfste zu bestimmen. Sie wird deshalb auf das Silber als Urmaass und Einheit gegründet. Sie wird in Münzwerkstätten, Affinirungsanstalten und den Controlbureaus derjenigen Staaten ausgeübt, welche eine gesetzliche Stempelung der Silberwaaren eingeführt haben. Früher geschah diese Werthbestimmung durch Cupellation oder Abtreiben. Das meistens kupferhaltige Silber wurde mit reinem metallischen Blei auf einem porösen Näpfchen aus Knochenasche, Cupelle (nicht Capelle, wie es häufig geschrieben wird, von cupa, Kufe) eingeschmolzen und bis zur vollständigen Oxydation des Bleies und Kupfers in heller Rothglühhitze gehalten. Es oxydirten sich Blei und Kupfer. Das bei dieser Temperatur unschmelzbare Kupferoxyd löste sich in dem leicht schmelzbaren Bleioxyde und wurde von diesem in die poröse Cupelle hineingezogen, wo es einen schwarzen Kranz bildete. Schon lange bemerkte man, dass bei diesem Verfahren jedesmal ein Verlust an Silber eintrat, und zwar um so grösser, je mehr fremde Metalle vorhanden waren und je länger die Hitze dauerte. Dieser Verlust entstand theils durch Verflüchtigung von Silber bei der hohen Temperatur, theils durch Einziehen in die Cupelle. Wenn man reines Silber mit Blei einschmolz und wieder auf reines Silber abtrieb, so erlitt man einen Verlust von 1 bis 2 Tausendtel. War aber der Silbergehalt nur 900 Tausendtel, so büsste man 4 bis 5 Tausendtel ein, und bei noch geringerem Gehalte noch mehr. Es entstand daraus der Nachtheil, dass ein Münzdirector, der feines Silber einkaufte, um es in Geldstücke von 900 Tausendtel Gehalt zu verwandeln, genöthigt war, der Legirung den wahren Werth von 903 oder 904 Tausendtel zu geben, damit bei der Prüfung im Laboratorium der Münzcommission der Titre von 900 gefunden werden konnte. Er erlitt deshalb bei seiner Fabrikation einen Verlust von 3 bis 4 Tausendtel, dessen Ursache nicht lange verborgen bleiben konnte. Daher rühren in der That die Klagen, welche eine neue Untersuchung des Probirverfahrens mit der Cupelle herbeiführten. Um das Factum über allen Zweifel festzusetzen, wurden in Paris auf dem Wege der Zusammensetzung Silberlegirungen mit Kupfer von dem Gehalte von 950, 900 und 800 Tausendtel mit mathematischer Schärfe dargestellt und an die bedeutendsten Con-

trolbureaus von Europa, nach Wien, Madrid, London, Amsterdam, Utrecht, Neapel, Hamburg, Altona eingeschickt, und in Paris selbst die Probe von d'Arcet und Vauquelin vorgenommen.

Der Verlust an Silber betrug im Mittel 5 bis 6 Tausendtel und erreichte in einzelnen Proben 9 bis 13 Tausendtel, also 1⅓ Procent. Nachdem durch so viele Resultate die Ueberzeugung gewonnen war, dass der Werth des Silbers durchgängig zu niedrig geschätzt wurde, und zwar um eine veränderliche Menge, wurde in Frankreich das neue Verfahren der Probe auf nassem Wege und zwar mittelst der Maassanalyse eingeführt und hat jetzt überall das alte verdrängt. Es rührt dies Verfahren von dem vortrefflichen Gay-Lussac, dem Vater der Maassanalyse, her, und ist von ihm in einer solchen Vollendung aufgestellt worden, dass es bis jetzt nur in Kleinigkeiten etwas verbessert wurde, im Ganzen und Grossen aber auf Gay-Lussac's Grundlagen beruht. Eine deutsche Bearbeitung dieses Werkchens ist im Jahre 1833 *) von Liebig besorgt worden.

Mit besonderer Sorgfalt hat Mulder in einem eigenen Werkchen die Silberprobirmethode behandelt und sehr Vieles zum richtigen Verständniss der Operation und zu ihrer sicheren Ausführung hinzugefügt. Eine deutsche Uebersetzung ist von Dr. Chr. Grimm (Leipzig, bei J. J. Weber, 1859) erschienen.

Die allgemeinen Grundzüge des Verfahrens bestehen darin, dass man von der Silberlegirung so viel abwägt, dass die Probe etwas mehr als 1 Grm. Silber enthält. Aus dieser Lösung wird durch 100 CC. einer Kochsalzlösung genau 1 Grm. Silber gefällt, dann durch Umschütteln geklärt und nun durch Zusatz einer zehnfach verdünnten Kochsalzlösung nach jedesmaligem Abklären allmälig so viel zugesetzt, bis der letzte Tropfen keine sichtbare Fällung mehr erzeugt. Man erhält nun die ganze Menge Silber, bestehend aus dem zuerst gefällten 1 Grm. und dem nachträglich mit der Zehntellösung gefällten Silber, und berechnet den Gehalt auf das Gewicht der genommenen Probe in 1000teln Silber. Dies Verfahren, auch genannt mit constanten Mengen, ist wesentlich von dem eigentlichen Titrirverfahren verschieden, wo man beliebige Mengen Substanz bis zum Eintreten einer bestimmten Erscheinung mit der Maassflüssigkeit aus einer Bürette versetzt. Das erstgenannte Verfahren gewährt eine grössere Schärfe, als das Messen aus der Bürette, weil die letztere bei ihrem grossen Durchmesser nicht so scharf abgelesen werden kann, als der Inhalt einer Pipette, die bei grossem Volum in einer sehr engen Röhre abgelesen wird. Eine Anwendung des Verfahrens mit constanten Mengen haben wir schon bei der Bestimmung des Eisens im Gusseisen und Stahl (S. 220)

---

*) Vollständiger Unterricht über das Verfahren, Silber auf nassem Wege zu probiren. Deutsch bearbeitet nach Gay-Lussac von Justus v. Liebig. Mit 6 Kupfertafeln in Folio. gr. 8. geh. Braunschweig. Fr. Vieweg u. Sohn. 1 Thlr. 20 Sgr.

gesehen. Bevor wir in das Detail der Ausführung näher eingehen, müssen wir den bei der Ausfällung des Silbers durch Kochsalz stattfindenden Vorgang näher betrachten.

Der chemische Vorgang.

Wenn ein lösliches Silbersalz und ein lösliches Chlormetall in einer Flüssigkeit in Wechselwirkung treten, so fällt Chlorsilber nieder. Dies ist der allgemeine Vorgang. Wäre das Chlorsilber unter den obwaltenden Umständen ganz unlöslich, so wäre die Operation einfach die, dass man so lange Zehntelkochsalzlösung zusetzte, bis der letzte Tropfen noch eine Trübung veranlasste, der folgende aber nicht mehr.

Das Chlorsilber hat die Eigenschaft, sich in käseartigen Flocken zusammenzuballen und dann durch Schütteln wie ein Schwamm die noch schwebenden Theilchen an sich zu reissen und mit zu Boden zu ziehen. Unter dem Einfluss des Lichtes wird das Chlorsilber sehr rasch violett und endlich schwarz. Dies findet durch Austreten eines Theiles Chlor statt. Das geschwärzte Chlorsilber löst sich nicht ganz in Ammoniak, wird nicht durch Salpetersäure wieder weiss, wohl aber durch freies Chlor. Geschieht die Zersetzung in einer wässerigen Lösung, so geht das Chlor in Salzsäure über, die nun wieder einen Theil Silber niederschlagen kann. Es ist deshalb unerlässlich, dass die Silberprobe möglichst gegen Licht geschützt werde, indem man die Flaschen, während sie nicht gehandhabt werden, mit Papphülsen überdeckt. In starker Salpetersäure ist das Chlorsilber in geringem Grade löslich, durch Kochen damit wird es zersetzt, es geht Chlor über und salpetersaures Silberoxyd befindet sich in der Lösung. In verdünnter Salpetersäure und in Wasser ist das Chlorsilber in gleichem Grade fast unlöslich. In Salzsäure ist es je nach der Concentration löslicher. Nach Mulder lässt sich $^1/_{1000000}$ Silber in einer wässerigen und salpetersauren Lösung durch Kochsalz nachweisen, $^1/_2$ Milliontel aber nicht mehr. 1 Milliontel Silber ist 1 Milligramm in einem Litre Flüssigkeit. Die Grenze, wo man noch die Fällung deutlich wahrnehmen kann, ist eine 200000fache Verdünnung.

Es kommt nun bei der Silberprobe allein darauf an, ob das Chlorsilber unter den obwaltenden Umständen löslich ist, und diese sind die Gegenwart von Wasser und Salpetersäure, und einer kleinen Menge salpetersauren Natrons, das aus der Zersetzung des Kochsalzes entsteht. In der That ist das Chlorsilber in salpetersauren Salzen etwas löslich. Diese von Mulder zuerst beobachtete Thatsache hat ihn zu einer Schärfe dieser Methode geführt, die bisher fast noch bei keiner Analyse erreicht worden ist. Ich gebe die Darstellung wesentlich auf Mulder's Autorität, indem es mir nicht gelungen ist, sämmtliche von ihm beschriebene Thatsachen mit eigenen Augen zu sehen. Ich kann mir nicht vorreden, etwas gesehen zu haben, was ich bei aufmerksamer Betrachtung nicht zur klaren Anschauung gebracht habe.

Es wird vorausgesetzt, dass man bei völliger Abklärung der Flüs-

sigkeit mit einzelnen Tropfen Zehntelkochsalzlösung vorgegangen sei und dass man bei immer abnehmender Grösse der Trübung zu der Ueberzeugung gekommen sei, dass der folgende Tropfen keine Trübung mehr erzeuge. Man hat dann die äusserste Genauigkeit erreicht, und, da ein Tropfen der Zehntellösung $^1/_{20}$ Milligramm Silber vorstellt, also bis auf diese Grösse den Silbergehalt genau bestimmt. Lässt man nun 1 Tropfen Zehntelsilberlösung hinzufallen, so entsteht von Neuem ein Niederschlag, und dieser wiederholt sich, bis ungefähr 20 Tropfen der Zehntelsilberlösung zugesetzt sind. Es entsteht nun keine Trübung mehr. Es könnte nun scheinen, als hätte man um die 20 Tropfen den Fällungspunkt überschritten, allein dies ist nicht der Fall, da der letzte Tropfen Kochsalzlösung noch eine Fällung veranlasst hatte. Die Erklärung dieser Erscheinung ist keine andere, als dass das Chlorsilber in kleiner Menge in dem salpetersauren Natron löslich ist, und dass nun zugleich Chlor und Silber in Auflösung ist, von denen das erste mit Silberlösung, das zweite mit Kochsalzlösung eine Trübung giebt. In dieser Art können also abwechselnd zwanzig Tropfen Silber- und Kochsalzlösung zugesetzt werden, ohne dass man jemals das Ziel erreichte, nach welchem man unter der falschen Voraussetzung der Unlöslichkeit des Chlorsilbers strebte. Der durch die Silberlösung erzeugte Niederschlag erscheint etwas langsamer, als der durch die Kochsalzlösung. Die Erscheinung, dass sehr schwer lösliche Körper in leicht löslichen Stoffen selbst löslich sind, ist hier nicht allein beobachtet. Phosphorsaures Eisenoxyd ist löslich in essigsaurem Eisenoxyd. Wenn man phosphorsaures Natron mit essigsaurem Bleioxyd fällt, so tritt auch ein Punkt ein, wo die Flüssigkeit zu gleicher Zeit mit Blei und mit phosphorsaurem Natron Trübungen giebt.

Nach dem Werthe der angewandten Lösungen, die 1 Milligramm Silber im CC. enthalten oder fällen, scheint es, dass in derselben Flüssigkeit, welche genau die erforderliche Menge Kochsalz erhalten hat, doch 1 Milligramm Silber noch die zu seiner Fällung nöthige Menge Kochsalz vorfindet, während umgekehrt in der Lösung, welche dem Anscheine nach genug Silber enthält, noch 0,54 Milligramm Kochsalz die zur Ausfällung nöthige Menge Silber finden. Wenn nun die Fällung so weit fortgeschritten ist, dass man in derselben in zwei Theile getheilten Flüssigkeit mit gleichviel Tropfen Zehntelkochsalz und Silberlösung Niederschläge erhält, so ist das erreicht, was Mulder den neutralen Punkt nennt. In diesem Augenblick sind in der Flüssigkeit enthalten

salpetersaures Silberoxyd,
Kochsalz und
salpetersaures Natron.

Werden nun 20 Tropfen Zehntelsilberlösung zugetröpfelt, so bildet sich Chlorsilber und die Flüssigkeit enthält

salpetersaures Silberoxyd und
salpetersaures Natron.

Geht man wieder rückwärts mit 20 Tropfen Kochsalzlösung, so ist die frühere Zusammensetzung erreicht, und wenn die Flüssigkeit wieder

salpetersaures Silber,
Kochsalz und
salpetersaures Natron

enthält, ist der neutrale Punkt erreicht.

Bei einer höheren Temperatur ist Silber und Chlor in einem grösseren Maasse löslich, und es werden nach beiden Seiten eine grössere Anzahl Tropfen verbraucht. Die Analyse kann nun nach Mulder in dreierlei Art beendigt werden.

1. Man setzt zum Schlusse so lange Kochsalzlösung zu, als man noch eine Spur des Niederschlages bemerkt. Man muss an der eigenthümlichen Gestalt des Niederschlages erkennen und aus Erfahrung wissen, dass der letzte Tropfen zugesetzt ist und dass auf Zusatz einer weiteren Menge Kochsalzlösung keine Fällung mehr entstehen würde. Man nennt diesen den bestätigenden Niederschlag oder die Schlussreaction. Man addirt die verbrauchten CC. Zehntelkochsalzlösung zu den normalen und erfährt dadurch die Menge des zur Ausfällung verwendeten Kochsalzes.

2. Oder man setzt so lange Kochsalzlösung zu, bis man keinen Niederschlag mehr wahrnimmt, zieht den zuletzt zugesetzten Tropfen ab und nimmt von dem vorletzten die Hälfte.

3. Oder man kann den sogenannten neutralen Punkt suchen, wobei in der in zwei gleiche Theile getheilten Flüssigkeit durch Kochsalz- und Silberlösung gleichstarke Niederschläge entstehen.

Die dritte Methode ist von dem Einfluss der erhöhten Temperatur frei, weil dabei nur eine grössere Anzahl Tropfen erforderlich sind, um den neutralen Punkt bis an beide Grenzen zu verfolgen. Die beiden ersten Methoden geben bei höheren Temperaturen ein um $^1/_{1000}$ stärkeres Resultat, wenn die Erwärmung auf 56° C. gestiegen ist.

Wir haben nun zum praktischen Theil zurückzukehren und die Mittel in Erwägung zu ziehen, wie man die Probe nimmt und daraus 1 Grm. Silber genau fällt, und dann, wie das noch nicht gefällte Silber bestimmt wird. Indem wir hier die Anwendung eines reinen Kochsalzes und reinen Silbers vorläufig voraussetzen, widmen wir diesen Gegenständen nachher eine besondere Betrachtung.

Bereitung der Probeflüssigkeiten.

Da die ganze Silberprobe auf die Einheit des reinen Silbers gegründet ist, so sind auch die Maassflüssigkeiten keine systematische, sondern sogenannte empirische. Eine Kochsalzlösung, von welcher 100 CC. genau 1 Grm. Silber ausfällen, heisst im Verlaufe dieses Paragraphen Normal-Kochsalzlösung. Nach den mit grosser Sorgfalt festgestellten Atomgewichten kommen auf 107,97 Grm. reines Silber 58,46 Grm. reines wasserleeres Kochsalz; also auf 10 Grm. Silber 5,414 Grm. Kochsalz. Als

Kochsalz, über dessen Reindarstellung später, nimmt man am besten reines Sal gemmae, welches in durchsichtigen festen Würfeln, die von jeder Beimischung frei sind, vorkommt. Es ist vorzugsweise die Art der Cohäsion, die uns bei dem natürlichen Steinsalz anspricht, weil man sich davon ein gröblich gekörntes Pulver, frei von jedem Staube, darstellen kann, was bei chemisch gereinigtem Kochsalz nicht in dieser Art der Fall ist. Man zerstösst das Steinsalz zu einem gröblichen Pulver und siebt durch ein reines Messingsieb von den groben Stücken ab; diese zerstösst man wieder, bis Alles durchgegangen ist. Nun siebt man auf einem feineren Siebe allen Staub ab. Das gekörnte Pulver erhitzt man in einer Porzellan- oder Platinschale bis nahe an 300° C., füllt es dann in eine trockene Flasche ein, die mit einem Korkstöpsel mit Chlorcalciumröhre geschlossen ist. Von diesem trockenen Pulver wäge man genau 5,414 Grm. ab.

Da es darauf ankommt, von dieser Menge zu einer Silberprobe genau den zehnten Theil oder 0,5414 Grm. abzufassen, so muss man sich der Uebereinstimmung der 100 CC.-Pipette mit der Lösungsflasche versichern. Die 100 CC.-Pipette soll nicht aus freier Hand abfliessen, sondern fest in einem Stative stehend, zu welchem Zwecke man ihre untere Röhre dicht unter der cylindrischen Erweiterung mit einem Korke versieht, der in ein Loch eines Filterstativs passt. Oder man bedient sich einer unten zu beschreibenden Pipette, die von unten gefüllt wird und deren Einstehen bis an die Marke durch Hähne regulirt wird. In jedem Falle nimmt man dieselbe Pipette, die man zu den Proben gebraucht, und lässt sie zehnmal hintereinander in die leere Litreflasche auslaufen. Um hier jede Willkürlichkeit wegzunehmen, muss das Ende des Auslaufens durch eine bestimmte Erscheinung bezeichnet sein, und diese ist hier, dass der Strahl abbricht. Die noch nachfallenden ein oder zwei Tropfen kommen nicht in die Flasche. Das Auslaufen muss natürlich bei der Aichung und bei der nachherigen Probe in ganz gleicher Art geschehen. Nachdem man die Pipette 10mal in die Litreflasche oder 20mal in die 2-Litreflasche hat auslaufen lassen, beachtet man, ob die Flüssigkeit in der Flasche an der Marke steht. Ist dies der Fall, so ist Flasche und Pipette auf einander richtig. Stände aber die Flüssigkeit bei der immer beobachteten Temperatur von 15° C. (12° R.) höher oder tiefer, so ist es viel schwerer, die Pipette richtig zu stellen, als durch eine Hülfsmarke an der Flasche den Fehler auszugleichen. Man klebe deshalb ein schmales Streifchen Papier, auf das man vorher einen feinen Strich mit Tusche gezogen hat, an die richtige Stelle an. Man kann nun sicher sein, dass die Pipette genau den zehnten Theil des Inhaltes der Flasche fasst, worauf es doch allein ankommt. Das abgewogene Kochsalz bringe man ohne Verlust in die Flasche, was bei seiner körnigen Gestalt sehr leicht und vollständig geht, fülle die Flasche halb an mit destillirtem Wasser, löse auf und fülle bis nahe an die Marke. Jetzt beobachte man die Temperatur, fülle, wenn sie richtig ist, bis an die Marke an und vermische bei aufgesetztem Stopfen innig durch Schütteln. Dies ist die Normalflüs-

sigkeit. Um grössere Mengen zu bereiten, kann man sich einer in gleicher Art geaichten 3- oder 4-Litreflasche bedienen, und die bereiteten Flüssigkeiten sogleich in andere Flaschen von 4 bis 6 Litre Inhalt umfassen, die entweder ganz trocken sein müssen oder mit derselben Flüssigkeit einigemal ausgespült werden.

Man fülle nun die 100 CC.-Pipette mit der Normalflüssigkeit und lasse ihren Inhalt in die mit destillirtem Wasser ausgespülte geaichte Litreflasche laufen, fülle dann bis an die Marke an, schüttele um und man hat die

Zehntelkochsalzlösung.

Endlich gebraucht man noch eine Silberlösung, welche der Zehntelkochsalzlösung ganz gleich ist. Zu diesem Zweck löse man 1 Grm. reines Silber in wenig Salpetersäure, fülle in die sehr gut ausgespülte Litreflasche ein, fülle bis an die Marke an, und man hat die

Zehntelsilberlösung.

Diese wird in gleichen Volumen von der Zehntelkochsalzlösung genau ausgefällt. Alle Flüssigkeiten müssen durch sehr guten Verschluss gegen Verdunstung geschützt sein.

Die Annäherungsprobe.

Es ist schon erwähnt, dass man den Gehalt der Silberlegirung annähernd kennen müsse, um davon das richtige Gewicht nehmen zu können. Ist dies nicht der Fall, so muss man eine vorläufige Probe machen. Dazu bedient man sich des gewöhnlichen Titrirverfahrens. Man wäge 1 Grm. der Legirung ab, löse sie in einer Stöpselflasche in Salpetersäure und bringe die Lösung unter eine mit der Normalkochsalzlösung gefüllte Bürette. Von dieser lasse man anfangs eine starke Menge, so lange man noch Fällung sieht, einfliessen, kläre durch Schütteln und gehe dann tropfenweise weiter, bis ein Tropfen keine Trübung mehr erzeugt. Jeder CC. der Normallösung stellt 1 Proc. Silber, oder das Komma um eine Stelle rechts gerückt, Tausendtheile Silber vor. Liest man 10tel CC. ab, so hat man ohne Weiteres ganze Tausendtheile, und da man auch halbe Zehntel ablesen kann, so giebt diese Analyse den Silberwerth auf $^1/_2$ Tausendstel genau an. Diese Methode ist entschieden die bequemste und leichteste für Jeden, der maassanalytische Instrumente hat.

Man kann die Ausführung noch erleichtern, wenn man wenigstens mit halben CC. Kochsalzlösung vorangeht und etwas über die Grenze hinaus niederschlägt, und dann mit Tropfen einer Normalsilberlösung von 10 Grm. Silber auf 1 Litre zurückmisst. Diese können in einer kleineren und engeren Bürette enthalten sein, welche schärferes Ablesen gestattet. Man zieht die verbrauchten CC. Silberlösung von der Kochsalzlösung ab, und der Rest giebt annähernd den Gehalt. Sehr bequem ist es, wenn die Ausflussspitze so breit ist, dass 20 Tropfen genau 1 CC. ausmachen. Man zählt dann die Tropfen und zieht sie als 20stel CC. ab.

Eine andere leicht ausführbare Annäherungsprobe, die immer viel genauer als das alte Cupellirverfahren ist, besteht in Folgendem. Man

löse 1 Grm. der Legirung in wenig Salpetersäure, füge Stücke feinen Kupferdrahtes hinzu und fälle alles Silber durch Digestion. Die Fällung ist so vollständig, dass in der abgegossenen Flüssigkeit Kochsalz keine Spur von Trübung veranlasst.

Die ungelösten Kupferstücke nehme man mit einer Pincette heraus, reibe sie unter dem Strahl der Spritzflasche ab und bringe das metallische Silber auf ein kleines Filtrum, wasche aus und treibe das Silber in die Spitze. Wenn es noch feucht ist, streue man ein wenig kohlensaures Natron und Salpeter darauf, schnüre das Filtrum durch Umdrehen über dem Silber zusammen, trockne und schmelze das Silber vor dem Löthrohr zu einem Korne, welches gewogen ohne Weiteres die Procente an Silber giebt. Diese Probe ist sehr leicht auszuführen, und auch für Solche, denen es nicht auf die grösste Schärfe ankommt und die keine andere Apparate als eine Wage haben, vollkommen ausreichend.

Erhebung der Probe auf 1000.

Zunächst hat man nach dem Resultate der Annäherungsanalyse diejenige Menge der Legirung zu berechnen, welche 1 Grm. Silber enthält. Man nennt dies die Probe auf 1000 erheben.

Gesetzt, man habe durch die Annäherungsprobe gefunden, dass die Legirung 451 Tausendtel Silber enthalte. Wenn dies zufällig auch richtig wäre, und man berechnete daraus die entsprechende Menge der Legirung, welche 1 Grm. Silber enthielte, so könnte es sich treffen, dass beim Zumischen von 100 CC. Normalkochsalzlösung alles Silber gefällt wäre. Das ist aber gegen die Absicht, denn man will ja durch die Schlussprobe dasjenige ergänzen, was dem bereits bekannten Silbergehalte an der vollständigen Genauigkeit fehlt.

Man rechnet demnach den Gehalt etwas geringer, weil dann eine grössere Menge der Legirung zur Analyse kommt. In obigem Falle nehme man also 450 Tausendtel an, so hat man die Proportion

$$450 : 1000 = 1000 : 2222{,}22$$

oder in Worten ausgedrückt: 450 Silber bilden 1000 Legirung, also 1000 Silber geben $\frac{1000.1000}{450}$ oder 2,222 Grm. Legirung. Man erhält also immer das Gewicht der zu nehmenden Probe, wenn man 1 Million durch die kleinste Zahl der Tausendtel dividirt, die in der Legirung sein können. Hätte man 451 Tausendtel in Ansatz gebracht, so wären 2,217 Grm. abzuwägen gewesen, man hätte aber dann Gefahr gelaufen, dass kein Silber mehr in der Lösung gewesen wäre.

Das Probenehmen.

Da es sich immer von metallischen Gemengen von Silber und anderen Metallen, meistens Kupfer, handelt, so müssen die richtigen Mengen

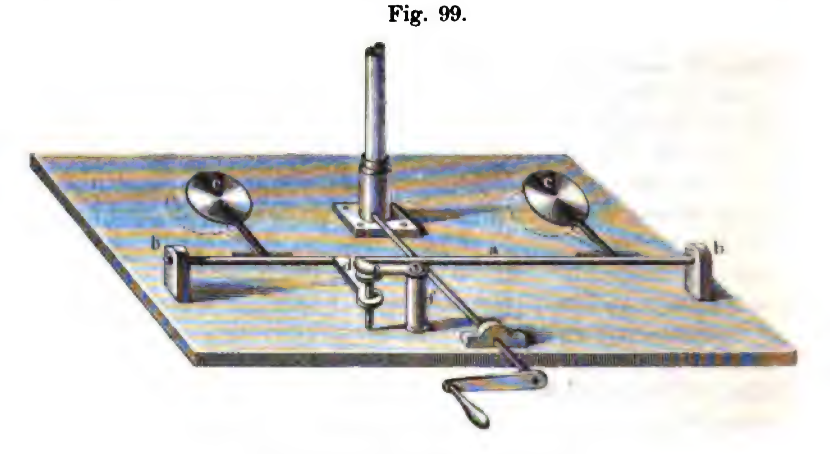
der Probe auf mechanischem Wege dargestellt werden. Ist das Metall in Gestalt von dünnen Blechen oder Drähten, so kann man dies mit der Blechscheere oder Kneifzange verkleinern. Sind die Stücke massiv, so dass sie sich nicht auswalzen lassen, oder gearbeitet, so dass sie nicht verändert werden dürfen, so muss man die zur Probe nöthige Menge entweder mit einem Metallbohrer, der in einem Gestelle eingespannt ist, lostrennen, oder man muss von der unteren Seite des noch nicht fertigen Geräthes mit einem Schaber so viel wegnehmen, als nöthig ist. Die einzelnen auf der Wage liegenden Stückchen werden, wenn sie zu schwer sind, in der Hand mit der Kneifzange und zuletzt mit der Feile verkleinert, bis sie das richtige Gewicht haben. Uebung thut hier sehr viel, und auf einer gut arbeitenden Wage ist eine Wägung bis auf Einstehen der Zunge in wenigen Minuten vollendet. Hier hängt nun freilich Alles von der Beschaffenheit der Wage ab. Mit den in chemischen Laboratorien üblichen langarmigen Wagen und unbehülflichen Arretirungsvorrichtungen möchte man allerdings viele Zeit versäumen und nichts fördern. Es ist eine ganz andere Arbeit, das Gewicht von einem gegebenen Körper zu bestimmen oder einen Körper einem bestimmten Gewichte gleich zu machen. Das letzte ist viel mühevoller. Das Abwägen ist aber überhaupt eine Kunst, die sehr selten und häufig nicht einmal von den Lehrern der Chemie verstanden wird.

Die zum schnellen und exacten Wägen kleiner Mengen bestimmten Wagen haben kleine leichte Balken von etwa 180 Millimeter Länge. Die von Deleuil in Paris speciell zur Silberanalyse verfertigten sind aus Stahl gearbeitet, haben einen massiven, hochkantigen, glänzend polirten Balken, gar keine Ajustirungsvorrichtungen und kosten den fabelhaften Preis von 800 Franken. Deleuil bringt absichtlich keine Ajustirungsvorrichtungen an, damit man die Wage nicht durch ungeschicktes Drehen von Schrauben in Unordnung bringen könne; er hat nämlich die geringsten Meinungen von der manuellen Geschicklichkeit der Chemiker. Seine Wagen kommen ajustirt aus seinen Händen und können dann nicht durch Versuchen und Drehen in Unordnung gebracht werden, da keine Angriffspunkte dazu vorhanden sind. Beim Gebrauche sind sie äusserst bequem, zeigen $^1/_{10}$ Milligramm ganz sicher an, und geben beim Aufheben der Arretirung sogleich die richtige Antwort. In Ermangelung einer solchen Deleuil'schen Wage bediene ich mich zum Abwägen der Substanzen einer kleinen Wage, welche $^1/_5$ Milligramm ganz bestimmt und $^1/_{10}$ Milligramm bei schwacher Belastung und sehr sorgfältiger Behandlung angiebt. Sie hat einen durchbrochenen Balken, wie die bekannten Oertling'schen Wagen; der Balken wird vor einer Arretirung an der Mittelschneide getragen und die Schalen haben eine Arretirung von unten, die ich hinzugefügt habe und in dieser Gestalt bei noch keiner Wage gesehen habe.

Fig. 99 (a. f. S.) zeigt diese Schalenarretirung ohne die Wage, die sich an jede gegebene Wage anbringen lässt. Die Wagschalen sind Kugel-

abschnitte von dem Mittelpunkte der Schneiden, woran die Schalen hängen. Ein stählerner oder messingener Stab *a* liegt seitlich in zwei gleich hohen Lagern *bb*. An diesem Stabe sind, abgewendet vom Arbeitenden, zwei flache Messingscheiben *cc* an Stielen befestigt. Nach vorn oder der Seite des Arbeitenden zu ist ein Arm *d* angelöthet, welcher eine Schraube mit

Fig. 99.



Neue Schalenarretirung an der Wage.

gewölbtem Kopfe trägt. Drückt man auf diesen Kopf, bis die Spitze der Schraube die Tischplatte berührt, so heben sich die sonst hängenden Scheiben *cc* in die horizontale Lage und berühren die Wagschalen im untersten Punkte. Lässt man los, so sinken die Scheiben *cc* herunter bis auf die Tischplatte in die punktirte Lage und die Schalen spielen frei. Will man arretirt halten, so schiebt man den Vorreiber *e*, der auf einem daneben stehenden Säulchen *f* drehbar befestigt ist, über den Kopf der Schraube, und die Schalen ruhen auf den Scheiben *c c*. Die Schraube, welche in dem Arme *d* geht, hat den Zweck, durch Höher- oder Niedrigerstellen genau die Lage zu treffen, in welcher die Scheiben *cc* die Schalen eben berühren, aber nicht viel heben, damit beim Loslassen die Schalen nicht in Schwankung gerathen. Diese Vorrichtung arbeitet ungemein sicher. Die Wage giebt immer sogleich die richtige Antwort, weil beide Scheiben, an derselben Achse unbeweglich befestigt, ganz genau in derselben Zeit die Wagschalen verlassen müssen. Zu jeder Wegnahme oder Zulage eines Gewichtes mit der rechten Hand drückt man mit dem Zeigefinger der linken Hand die Scheiben in die Höhe, was gegen das frühere Herumdrehen der Griffscheibe bei schwingenden Wagen ein erheblicher Gewinn ist. Zugleich zeigt Fig. 99 die oben erwähnte Balkenarretirung in richtiger Form, wie sie unter der Schalenarretirung weg in den Fuss der Säule geht, welche die Wage trägt.

Ganz wesentlich ist es, die Balkenarretirung nicht mit einer Scheibe anfassen zu lassen, sondern mit einem excentrischen Griffe, der an einem

senkrecht auf der Achse sitzenden Arme angebracht ist. Um die Bewegung sanft zu machen, gebe man diesem Arme eine Länge von 45 bis 55^{mm}. Ich nenne diese Wage die Substanzenwage, weil sie nicht bestimmt ist, Gefässe zu tragen. Sie ist stark genug für 20 Grm., wird aber mit Substanzen selten über 5 Grm. in Anspruch genommen. Die Schnelligkeit, womit man auf einer solchen Wage wägen kann, hat neben dem Zeitgewinn den grossen Vortheil, dass man selbst ziemlich hygroskopische Substanzen im vollkommen trockenen Zustande abwägen kann. Ohne eine eigentliche Substanzenwage kann ein chemisches Laboratorium nicht für gut ausgestattet angesehen werden.

Auflösung der Silberprobe.

Die Auflösung geschieht in der Probirflasche selbst, welche so geräumig sein muss, dass sie bei einem Inhalt von 100 CC. Kochsalzlösung und 7 bis 8 CC. Säure noch leeren Raum genug enthält, um wirksam schütteln zu können. Die Stopfen müssen sehr gut schliessen und unten in eine Spitze, nicht stumpf, endigen. Starke Salpetersäure löst Silber langsamer, als schwache, weil das salpetersaure Silberoxyd in Salpetersäure schwer löslich ist. Ein specif. Gewicht von 1,200 ist am passendsten.

Die Probirflasche muss während der Lösung schief stehen, damit die aufspritzenden feinen Tropfen nicht in den Hals oder gar aus der Flasche gelangen, wodurch Verlust entstehen würde. Man kann ein Sand- oder Wasserbad anwenden. Die salpetrigsauren Dämpfe bläst man mit einem Blasebalge aus, der in eine knieförmige Glasröhre endigt.

Gläser und zugehörige Stopfen sind mit derselben Nummer bezeichnet, um Verwechslungen der Proben und Stopfen zu vermeiden.

Fällung von 1 Grm. Silber.

Nachdem die Auflösung geschehen, lässt man aus der 100 CC.-Pipette genau eine Füllung in jede Probirflasche einlaufen. Man sauge demnach die Pipette bis etwas über den Strich voll, setze sie mit dem Korke fest auf das Stativ, lasse nun durch Lüften des Fingers genau bis an die Marke ablaufen, reinige dann die untere Spitze mit einem feuchten Tuche und lasse, indem man die Lösungsflasche unterstellt, nach Wegnahme des Fingers die Pipette auslaufen. Sobald der Strahl abbricht, führe man die Lösungsflasche hinweg, denn die zwei etwa noch nachfallenden Tropfen gehören, wie bei der ersten Aichung der Litreflasche, nicht hinein. Die Spitze der Pipette muss deshalb $^1/_2$ Zoll höher als der Hals der Flasche stehen, damit man nicht genöthigt sei, den anhängenden Tropfen abzustreichen.

Sehr zweckmässig bedient man sich bei vielen Analysen einer in einem Stativ befestigten Pipette. Dieselbe besitzt an ihrem obern Ende eine angekittete Röhre von Kupfer mit zwei Hähnen. Der eine ist weit gebohrt und wird geöffnet, wenn die Bürette von unten gefüllt wird und

wenn sie ausläuft. Der andere seitliche hat eine enge Bohrung und endigt in eine fein ausgezogene Glasröhre. Er dient dazu, das Ausfliessen bis an die Marke zu reguliren. Bei dem weiten Hahne würde man diesen Punkt sicherlich überschreiten. Die Kochsalzflüssigkeit steht auf einem Stativ, oder noch besser in einem Schranke gegen Licht und Wärme geschützt, und durch eine Heberröhre oder einen Tubulus am unteren Ende ergiesst sie ihren Inhalt in eine gebogene Glasröhre, die unten in eine Kautschukröhre endigt. Wenn man 20 bis 30 Litre Normalflüssigkeit bereitet hat, so ist es nicht zweckmässig, dieselben aus einem grossen Gefässe bis zu Ende zu verbrauchen, weil ein zu grosser Luftraum über der Flüssigkeit Veränderungen durch Verdunstung bewirken kann. Man vertheile die Lösung in 5 bis 6 Litre haltende, mit Glasstopfen verschlossene Flaschen, welche der Reihe nach zum Gebrauche kommen.

Schiebt man das untere Ende der Kautschukröhre über die untere Spitze der Pipette und öffnet die elastische Klemme, welche die Kautschukröhre zusammendrückt, so steigt die Kochsalzlösung von unten in die Pipette und füllt sie an. Man kann sich diejenige Stelle über der Marke durch ein Hülfszeichen markiren, von wo die Flüssigkeit nach geschlossenen Hähnen bei Oeffnung des unteren Endes genau bis an die Marke heruntersinkt. Man setzt nun die Lösungsflasche unter und lässt auslaufen. Man schüttelt sogleich heftig um zum Abklären und setzt die Flasche mit einer Papphülse bedeckt hin.

Diese ganze Operation beruht auf der Voraussetzung, dass die 100 CC.-Pipette jedesmal eine ganz gleiche Menge Flüssigkeit ausfliessen lasse. Diese Thatsache prüft man mit einer Wage. Man setzt auf die eine Seite ein leeres Glas, welches etwas mehr als 100 CC. fasst und 100 Grm. dazu und bringt die Wage ins Gleichgewicht. Nun lässt man regelmässig eine Füllung der Pipette mit Wasser in das leere Glas einlaufen, setzt dies wieder auf die Wage, nimmt die 100 Grm. weg und beachtet nun das Einstehen der Wage. Muss man Gewichte auf die andere Schale legen, so wiegt das Wasser 100 Grm. + dem Gewicht; muss man Gewichte auf dieselbe Schale legen, so wiegt das Wasser 100 Grm. — dem zugelegten Gewicht. Diese Versuche hat auch Mulder angestellt, und bei jedesmal zwei Wägungen sehr übereinstimmende Resultate erhalten. Die Unterschiede betragen zwischen 0 und 4 Milligramm. Wenn man jedoch den Versuch öfter wiederholt, so kommen auch grössere Differenzen zum Vorschein von 15 bis 20 Milligramm, und wenn man sie an verschiedenen Tagen wiederholt, so stellen sie sich oft noch grösser heraus. Trotz aller Reinlichkeit der Flüssigkeiten überziehen sich die Pipetten im Innern mit einer dünnen Schicht, welche das regelmässige Annetzen und Ablaufen stört. Bei jedem Auslauf saugt die Pipette eine gleiche Menge Luft aus dem umgebenden Raum ein, und die darin schwebenden Stäubchen setzen sich an die Wände an und veranlassen eine Veränderung ihrer Adhäsion. Es kommen noch dazu die Wirkungen der Wärme,

welche die Flüssigkeit mehr wie das Glas ausdehnt, und im Winter die Kälte, welche sie zusammenzieht.

Damit die Pipette immer richtig ablaufe, muss sie von Zeit zu Zeit innerlich mit Aetzkali und darauf mit Salpetersäure ausgespült werden. Je grösser die Ausflussöffnung der Pipette ist, desto rascher leert sie sich aus, allein desto mehr rinnt auch von den Wänden nach, und natürlich desto grössere Unregelmässigkeiten können eintreten. Eine Pipette läuft gut aus, wenn die Auslaufszeit 2 bis $2^1/_2$ Minuten dauert. Es fallen dann nur 1 oder höchstens 2 Tropfen Flüssigkeit nach. Ein passender Durchmesser der Ausflussöffnung ist 1 bis $1^1/_2$ ^{mm}. Nach dem Auslaufen müssen die Wände des Glases gleichmässig benetzt erscheinen.

Allerdings schützt man sich gegen jene Einflüsse durch öfter wiederholte Controle mit 1 Grm. Silber, allein diese Arbeiten sind auch zeitraubend und gegen eine Gefahr gerichtet, die aus einer Messung herrührt. Man würde diese Gefahr ganz beseitigen, wenn man überhaupt von der Messung absähe und an ihre Stelle eine Wägung treten liesse. Da bleibt nun die Wahl, entweder die Flüssigkeit oder das reine Kochsalz abzuwägen. Wählt man die Flüssigkeit, so ist immer noch nicht diejenige Veränderung der Flüssigkeit beseitigt, die von der Verdunstung im Innern des zum Theil entleerten Gefässes, durch Beschlagung der Wände mit Wassertropfen und Herabrinnen derselben auf die Oberfläche der Flüssigkeit entsteht. Dadurch wird die obere Schicht verdünnt und die untere concentrirter werden. Das Wägen der Flüssigkeit könnte natürlich nur im Augenblick des Versuches geschehen, da man eine Flüssigkeit nicht ohne Verlust oder Verdünnung umgiessen kann. Es müsste also die Wägung in der Auflösungsflasche geschehen, und da liefe man Gefahr, die bereits gemachte Auflösung zu verderben, oder durch eine Berechnung wieder herstellen zu müssen. Von allem diesen ist man befreit, wenn man das Kochsalz selbst wägt. Einige in diesem Sinne gemachte Versuche zeigten die leichte Ausführbarkeit und den sichern Erfolg. Zu diesem Zwecke bedient man sich eines gekörnten wasserklaren Steinsalzes. Wie dasselbe dargestellt und aufbewahrt werde, ist oben beschrieben worden. Man stellt sich nun ein genaues Gewicht aus Neusilberblech von 0,5141 Grm. dar, und zwar durch doppelte Wägung, legt dies Gewicht auf die rechte Seite der feinen Silberwage neben ein kleines Schiffchen von Neusilberblech, bringt das Ganze ins Gleichgewicht, entfernt das Gewicht und wägt nun das Kochsalz genau ab. Die abgewogenen Mengen bringe man in kleine Glasröhrchen von 50^{mm} Länge und 10^{mm} innerer Weite, welche mit einem passenden Korke geschlossen senkrecht in Löchern eines Etui stehen. Die Abwägung des gekörnten Kochsalzes geht viel leichter als die des Silbers, da man nichts zu verkleinern hat, sondern mit dem blossen Wechsel der Körnchen jedes Gewicht herstellen kann. Man kann sie im Voraus vornehmen, zu Zeiten, wo die Proben selbst nicht vorgenommen werden. Will man eine Controle machen, so gilt dieselbe für den ganzen Vorrath des gekörnten

Kochsalzes und für das Kochsalzgewicht zu gleicher Zeit. Man löse demnach 1 Grm. reines Silber auf, setze eine Portion Kochsalz, mit dem Kochsalzgewicht abgewogen, hinzu und lasse noch etwa 100 CC. destillirten Wassers zulaufen. Mit aufgesetztem Stopfen schüttele man zur Abscheidung des Chlorsilbers, lasse klären und prüfe die überstehende Flüssigkeit mit Zehntelkochsalz- und Silberlösung. Treten die von Mulder angegebenen Erscheinungen ein, dass man zugleich mit der Zehntelkochsalzlösung und Zehntelsilberlösung leichte Trübungen erzeugt, so ist das Kochsalz und das Gewichtchen richtig. Gebraucht man aber mehr Kochsalzlösung als Silberlösung, so ist das Gewichtchen zu leicht. Man hat alsdann nicht alles Silber gefällt. Nach dem Resultat des Versuches zieht man dies ab. Gesetzt, man habe 10 Tropfen Kochsalzlösung (oder $^1/_2$ CC. Zehntellösung) gebraucht, so geht $^1/_2$ Milligramm Silber ab, und die gefällte Silbermenge ist für dieselben Mengen Kochsalz ein- für allemal mit 0,9995 Grm. Silber zu notiren. Hätte man 10 Tropfen Silberlösung gebraucht, so war zu viel Kochsalz vorhanden; das gefällte Silber beträgt dann 1,0005 Grm., ebenfalls ein- für allemal. Die Unterstellung, dass das angewandte Silber reiner sei, als das angewandte Steinsalz, ist eine ganz unbegründete, sogar nicht einmal eine wahrscheinliche. Ist das Kochsalz ganz rein, so schlagen 0,5141 Grm. genau 1 Grm. Silber nieder, die Controlprobe mag stimmen oder nicht. Die Feststellung dieses Zahlenverhältnisses ist mit grösseren Mengen Substanz, reineren Stoffen und grösserer Sorgfalt angestellt, als bei der praktischen Ausführung der Silberprobe vorkommen können, so dass bei Anwendung von chemisch reinem und trocknem Kochsalz die Controlprobe überflüssig ist und es vollkommen im Ungewissen lässt, ob bei einer nicht vorhandenen Uebereinstimmung der Fehler im Silber oder im Kochsalz liegt.

Die Anwendung gewogenen reinen Kochsalzes beseitigt

1. die Ungleichheit des Auslaufs der Pipette;
2. die aus der Verdunstung im Innern hervorgehende Concentration der Normalflüssigkeit;
3. die Unsicherheit wegen der Temperatur;
4. die täglich zu wiederholenden Controlproben um 1., 2. und 3. zu begegnen;
5. das Verschliessen, Ausspülen, Reinigen der Pipette mit Kali und Salpetersäure.

Man kann nicht in Abrede stellen, dass mit derselben Wage, womit das Silber gewogen wird und welche nach Mulder $^1/_{20}$ Milligramm anzeigen soll, auch das Kochsalz auf $^1/_{20}$ Milligramm genau abgewogen werden kann, was wegen des kleineren Atomgewichtes ungefähr $^1/_{10}$ Milligramm Silber gleichzustellen ist, und so weit könnte man sicher sein, dass das im Ganzen gefällte Silber bis auf 0,0001 Grm. oder $^1/_{100}$ Procent richtig angenommen ist. Es ist eine kleine Arbeit, 30 Kochsalzportionen in Glasröhrchen abgewogen hineinzubringen, wobei es auch weniger noch auf gesparte Arbeit, als auf erlangte grössere Sicherheit abgese-

hen ist, und wodurch ferner der ganze Silberprobirapparat wesentlich vereinfacht und zusammengezogen wird. Arbeitet man mit gewöhnlichem Kochsalz oder mit concentrirter Kochsalzlösung, so muss man natürlich auf das reine Silber zurückgehen. Da man aber Kochsalz chemisch rein in der Natur findet und auch leicht künstlich darstellen kann, so ist kein Grund vorhanden, eine Vereinfachung der Arbeit, die mit Gewinn für die Richtigkeit verbunden ist, von der Hand zu weisen.

Vollendung der Analyse.

Nachdem durch die 100 CC. Kochsalzlösung oder durch die 0,5141 Grm. reines Kochsalz genau 1 Grm. Silber ausgefällt ist, wird der Rest des noch nicht gefällten Silbers mit Zehntelkochsalzlösung bestimmt. Gay-Lussac bediente sich zu diesem Zwecke einer kleinen Stechpipette von 1 CC. Inhalt, welche durch Eintauchen gefüllt, und jedesmal ganz in die Probe auslaufen gelassen wird. Mulder hat dafür einen eigenen sehr zweckmässig construirten Tropfapparat angewendet, welcher in Fig. 100 abgebildet ist. Zwei birnförmige Gefässe von Glas, sogenannte

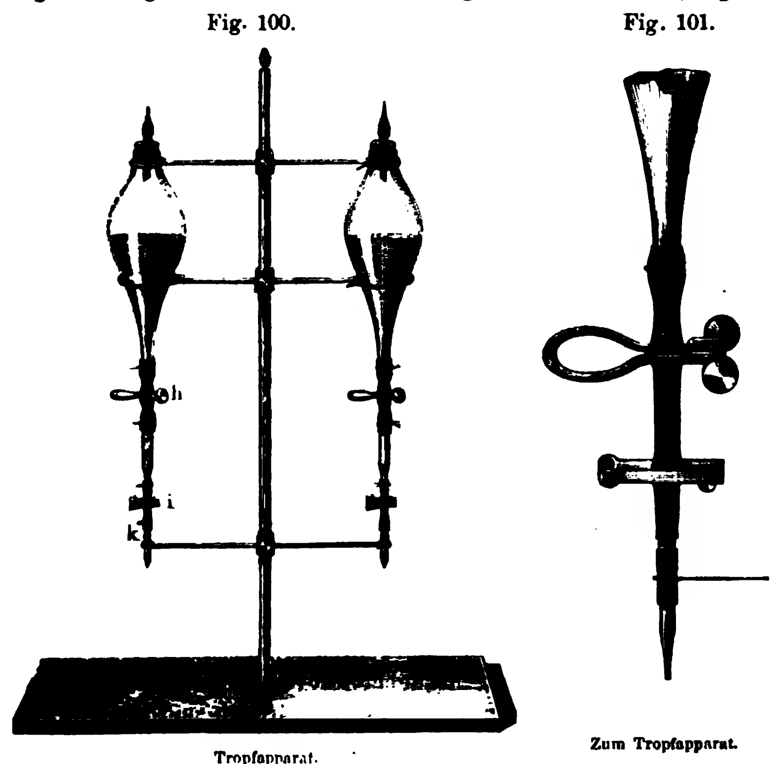


Fig. 100. Tropfapparat.

Fig. 101. Zum Tropfapparat.

Scheidetrichter, sind unten mit einer Röhre von vulcanisirtem Kautschuk fortgesetzt. Auf dieser Röhre sitzen zwei Klemmen; die obere ein ge-

wöhnlicher Quetschhahn von der Construction nach Fig. 101 a. v. S., die untere aus einem federnden Metallplättchen gebogen, dessen Enden durch ein Schräubchen an einander gedrückt werden können. Die Seiten dieser Klemme sind so gebogen, dass sie sich vermöge ihrer Elasticität immer öffnen, durch das Schräubchen werden sie so zusammengehalten, dass die Flüssigkeit nur in einzelnen leicht zählbaren Tropfen hervortritt. Man regulirt diese untere Klemme ein für allemal so, dass sie diesem Zwecke entspricht, und dass die Tropfen in einzelnen Secunden fallen. Der Quetschhahn dient dazu, das Ausfliessen ganz zu hemmen. Drückt man auf seine Griffplättchen, so fangen die Tropfen unten an hervorzutreten. Es ist wesentlich, dass das unterste gläserne Ausflussröhrchen im Stativ festgehalten werde, damit es nicht bewegt werden und die Tropfen zu früh abwerfen könne. Die Ausflussspitze ist so regulirt, dass 20 Tropfen genau 1 CC. ausmachen. Man erreicht dies durch den Durchmesser des Endes der Glasröhre. Die untere Fläche der Spitze ist eben und matt geschliffen und die daran anstossenden äusseren Seitenwände sind mit Talg bestrichen. Dadurch wird die Adhäsionsfläche begrenzt und die Gleichheit der Tropfen bedingt.

Jeder Tropfen, welcher in die Probeflasche gelassen wird, und der sichtbare Wirkung thut, wird durch einen Kreidestrich neben der Probeflasche bemerkt. Die Grösse der Tropfen wird durch Zählen derselben in ein 3 CC.-Röhrchen festgestellt und nach diesem Resultate die Spitze des Ausflussröhrchens passend verändert, bis genau 20 Tropfen 1 CC. ausmachen.

Man ersieht leicht, dass Mulder's Methode eine viel grössere Schärfe zulässt, als Gay-Lussac's, aber auch, dass dieselbe viel mehr Mühe und Zeit erfordert. Zur Ausarbeitung der Methode ist dieser Tropfapparat gewiss ganz vortrefflich, ob aber die Praktiker sich in einem vielbeschäftigten Controlbureau damit einverstanden erklären, ist eine andere Frage. Gesetzt, man habe in der ersten Annäherungsprobe den Gehalt um 5 Tausendstel falsch genommen, was gewiss möglich ist, da man sogar den Strich auf dem Probirsteine zur Hülfe nimmt, so wären 100 Tropfen zuzuzählen und 100 Striche zu machen, und es bliebe auch nichts übrig, als alle diese Tropfen zu zählen, selbst wenn man an der sehr starken Fällung bemerkte, dass man noch weit vom Ziele wäre. Es ist auch einleuchtend, dass man fast ebenso viel Tropfapparate als Arbeiter haben müsste, weil die grosse Anzahl der Tropfen so viel Zeit in Anspruch nehmen würde, dass ein Tropfapparat von einem Arbeiter immer besetzt wäre.

Ich würde statt des Tropfapparates für jede einzelne Probe eine in 10tel CC. getheilte kleine Quetschhahnbürette von 15 bis 20 CC. Inhalt in Vorschlag bringen; sämmtliche 10 oder 20 Büretten sind an dem Arbeitstische ziemlich dicht neben einander auf Stativen angebracht, und jede Probe bleibt mit der Papphülse bedeckt bei ihrer Nummer stehen. Alle Büretten sind unten mittelst einer durch einen Quetschhahn geschlossenen seitlichen Röhre mit dem Vorrathsgefässe der Zehntelkoch-

salzlösung in Verbindung, so dass sie einzeln durch Oeffnen des Hahns von unten voll werden und durch den Ausflusshahn entleert werden. Die Einrichtung von Mulder, auf das Kautschukrohr zwei Klemmen zu setzen, von denen die eine das Fliessen in Tropfen bedingt, die andere aber im Zustande der Ruhe immer geschlossen ist, kann beibehalten werden, da sie sehr zweckmässig ist. Ausserdem soll das unterste Ausflussröhrchen, wie bei Mulder, stabil festgehalten werden. Eine einzige Zehntelsilberbürette ist für den ganzen Tisch ausreichend, da sie regelmässig nicht gebraucht wird, sondern nur um überstürzte Proben wieder in die Ordnung zu bringen.

Wenn keine Silberlösung gebraucht wird, so hat man gar nichts abzuziehen, sondern liest nach Vollendung des Versuches an der Bürette ab. Da man leicht halbe Zehntel CC. ablesen kann, so ist die Genauigkeit ebenso gross wie bei Mulder, dagegen die Sicherheit des richtigen Maasses weit grösser, weil jede Veränderung in der Beschaffenheit der Ausflussspitze auf die Grösse der Tropfen einen Einfluss hat, nach der eben beschriebenen Art aber immer das Maass der verbrauchten Kochsalzlösung so richtig wie die Bürette selbst ist, und nicht aus dem Kleinen ins Grosse berechnet wird, wie es geschieht, wenn man 3 CC. in Tropfen abzählt und dann 8 bis 10 CC. gebraucht. Ist der Niederschlag ungewöhnlich stark, so kann man nach Erfahrung ganze Cubikcentimeter hinzulassen und erst tropfenweise vorgehen, wenn man aus der Gestalt des Niederschlages den dazu passenden Zeitpunkt erkennt. Zwischen jeder Probe lässt man die Bürette wieder bis 0 anlaufen. Eine Verwechselung oder ein Irrthum im Zählen ist unmöglich, da die Bürette sichtbar die Nummer der Probirflasche trägt. Die Flüssigkeit in der Ausflussspitze verdunstet leicht an dem nassen Ringe zwischen der Glas- und Kautschukröhre. Es ist deshalb nothwendig, die Kautschukröhre fest aufzubinden oder mit Schellack die Glasspitze einzukitten. Die ganze Silberprobe nach geschehener Lösung besteht demnach darin, mit der gewogenen Menge Kochsalz 1 Grm. Silber zu fällen und nach dem Klären mit der Zehntelkochsalzlösung aus der kleinen Bürette die Probe zu vollenden.

Die zum Probiren erforderlichen Substanzen.

1. Reines Silber.

Dasselbe muss aus einem reinen Chlorsilber dargestellt werden. Die rohe Silberlösung muss in jedem Falle filtrirt werden, dass keine mechanische Beimengungen (Gold etc.) darin sein können. Man löse also Werksilber oder Münzen in reiner Salpetersäure auf, verdünne mit destillirtem Wasser und filtrire mit Auswaschen in eine grosse Flasche. Diese Lösung wird am sichersten mit reiner Salzsäure in einem kleinen Ueberschuss gefällt und längere Zeit warm gestellt, damit das Chlorsilber zusammengehe. Man giesse die gewöhnlich blaue Flüssigkeit in ein anderes Gefäss ab, versetze mit etwas Salzsäure und Wasser, und lasse wie-

der absetzen. Die Salzsäure löst alle anderen Metalle, auch Blei, auf und entfernt sie von dem Chlorsilber. Die Auswaschung wird fortgesetzt, bis die klare abgegossene Flüssigkeit mit Schwefelammonium keine Spur einer Bräunung mehr zeigt. Es ist alsdann alles Kupfer entfernt, und, da es in der grössten Menge vorhanden war, auch alle anderen Metalle.

Das Chlorsilber muss nun in metallisches Silber verwandelt werden. Dies kann durch nasse Reduction oder durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron geschehen. Die Reduction geschieht am leichtesten durch Zink. Um sich gegen jede Verunreinigung von den aus dem Zink sich ablösenden Metallen zu schützen, umwickelt man den Zinkkolben mit dichtem Zeuge oder mit nasser Thierblase, aus welcher oben der an das Zink befestigte Silberdraht hervorragt. Man bringe das Chlorsilber in eine Porzellanschale und lasse es klar und dicht am Boden absetzen, füge Schwefelsäure zu dem überstehenden Wasser, lege den umwickelten Zinkkolben in die Mitte auf das Chlorsilber und beuge den Silberdraht so, dass er mit seiner Spitze in das Chlorsilber eintaucht. Die Reduction geht ganz ruhig vor sich, an einem warmen Orte etwas schneller, und man kann leicht erkennen, wenn sie vollendet ist. Man hebt den Zinkkolben heraus, spritzt äusserlich das anhängende Silber ab und entfernt ihn. Alle fremden aus dem Zink pulverförmig abgeschiedenen Metalle, wie Blei oder Zinn, stecken in der Hülle aus Zeug oder Blase, und nicht die kleinste Spur kann in das Silber gelangen. Das Silber wird erst mit Schwefelsäure behandelt, um das etwa darauf galvanisch niedergeschlagene Zink zu lösen, dann mit heissem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser mit Baryt keine Reaction mehr giebt. Die vorläufige Reduction hat vor dem Einschmelzen mit kohlensaurem Natron den Vorzug, dass man nachher grosse Mengen Silber in einem kleinen Tiegel einschmelzen kann. Alles durch Reduction aus Chlorsilber dargestellte Silber enthält immer noch merkbare Spuren von Chlorsilber, die sich mit Ammoniak gar nicht ausziehen lassen. Dies ist aber auch ganz überflüssig, da man bei der Einschmelzung darauf Rücksicht nehmen kann. Das noch feuchte Silber versetze man mit einer kleinen Menge kohlensauren Natrons und etwas Salpeter und Borax und trockne es aus. Zu dem Einschmelzen empfiehlt Mulder einen Porzellantiegel, was gewiss empfehlungswerth ist. Man kann ihn aber nicht dem freien Feuer aussetzen, sondern muss ihn, in einem hessischen Tiegel stehend und mit Sand umgeben, den man oben mit Borax bestreut, damit er sich vereinige und beim Ausgiessen nicht herausfalle, erhitzen. Einen hessischen Tiegel reibe man innen mit weissem Thon dicht aus und setze ihn ins offne Feuer einer kleinen Esse. Wenn er glühend ist, fülle man das getrocknete Silberpulver ein, welches sehr bald zusammensinkt, bedecke den Tiegel mit einem Deckel oder einem Stücke Dachziegel und vermehre das Feuer bis zum ruhigen Schmelzen, ohne dass das Silber gerade kocht, wodurch Verlust entsteht. Das geschmolzene Silber giesse man auf eine gut getrocknete offene Form aus Pfeifenerde, in die man nass einen Glasstab eingedrückt

hat, um eine gerade Rinne zu machen. Das erstarrte Silber reinige man mit heissem Wasser von allen etwaigen Resten des Flusses und lasse es bei einem Goldarbeiter zu $^1/_2$ Millimeter dicken Blechen auswalzen. Es dient einzig zur Stellung der Kochsalzflüssigkeit und zu den Controlproben.

Das aus den Silberproben herrührende Chlorsilber kann man nicht zu feinem Silber in einer Operation verarbeiten, sondern das daraus dargestellte Silber muss nach dem Ausgiessen noch einmal in Salpetersäure gelöst und wie oben behandelt werden. Alle Reductionsmethoden mit Kohle sind zu verwerfen, weil das Silber leicht Kohlensilber bildet. Ebenso ist Gegenwart von Eisen und Eisenoxyd auszuschliessen, weil das Silber leicht eisenhaltig wird.

Das Ausgiessen des Silbers in kaltes Wasser liefert ein gekörntes, ganz brauchbares Silber, wobei man das Auswalzen vermeidet.

2. Salpetersäure.

Die einfachste und sicherste Art, Salpetersäure zu reinigen, ist ihre Rectification mit doppelt chromsaurem Kali. Die in der Salpetersäure enthaltene Salzsäure wird sehr frühzeitig in Chlor verwandelt und die salpetrige Säure zu Salpetersäure oxydirt. Sobald die abtröpfelnde Säure keine Spur Chlor mehr mit Silber anzeigt, legt man ein reines Gefäss vor und destillirt fast zur Trockne. Alle Reinigungen mit Silber sind schlecht und überflüssig. Kommt die kleinste Spur Chlorsilber in die Retorte, so hat man die Chlorentwickelung auf die ganze Dauer der Destillation ausgedehnt, während sie ohne Silber im Anfange bald abläuft. Chlorsilber verwandelt sich mit kochender Salpetersäure in Chlorgas und salpetersaures Silberoxyd. Man rectificirt überhaupt nur starke Salpetersäure von 1,4 bis 1,44 specif. Gewicht, und diese giebt ihr Chlor sehr leicht im Anfang ab, welches meistens in die Luft entweicht. Die vorab weggenommene chlorhaltige Salpetersäure enthielt danach so wenig davon, dass sie mit Silber kaum eine Fällung, sondern nur eine Trübung gab. Dieser unreine Vorlauf mit doppelt chromsaurem Kali destillirt gab über $^3/_4$ reine Säure. Wenn Mulder die Reinigung durch Destillation eine höchst dürftige Operation nennt, so meint er dies wohl von einer verdünnten und höchst unreinen Salpetersäure, und ohne den Zusatz von chromsaurem Kali. In der chemischen Fabrikation ist diese höchst dürftige Operation die einzige ausführbare, womit man ganze Ballons der reinsten Säure gewinnt.

3. Kochsalz.

Das käufliche Kochsalz lässt sich leicht reinigen, aber dennoch kann man das gereinigte Salz nicht bequem zum Fällen mit Abwägung gebrauchen, weil es sich nicht körnen lässt und immer viel feines Pulver enthält. Bei den im Ganzen sehr kleinen Mengen Kochsalz, die bei der Silberprobe verbraucht werden, da man mit einem Kilogramm Kochsalz 1850 Silberproben ausführen kann, kann man sich leicht die nöthige Menge in rei-

nem durchsichtigen Sal gemmae verschaffen. Man hat es zu prüfen auf Schwefelsäure, Kalk, Bittererde, Metalle. Trägt es äusserlich das richtige Kleid, so enthält es keinen dieser Stoffe.

Aus gewöhnlichem käuflichen Kochsalze kann man durch einfache Operationen sich ein reines Salz verschaffen. Es handelt sich darum, Spuren von Schwefelsäure, Kalk, Bittererde, Eisenoxyd zu beseitigen. Zu diesem Zwecke setzt man erst Barytwasser hinzu, welches Schwefelsäure und Bittererde fällt, dann ohne Filtration kohlensaures Natron bis zu einem kleinen Ueberschuss. Hierdurch werden Baryt und Kalk gefällt. Man lässt warm absetzen, filtrirt und bildet Krystalle durch Eindampfen, aber nicht bis zur Trockne. Das erhaltene Salz kann man noch einmal umkrystallisiren. Diese Krystalle trocknet man in einer Schale, zerreibt sie, erhitzt bis zu 300° C. und füllt in ein heisses Glas ein, welches mit einer Chlorcalciumröhre geschlossen ist. Es dient zur Bereitung der normalen Kochsalzlösung, falls man kein reines Sal gemmae haben kann. Verzichtet man darauf, dass die bereitete Normallösung sogleich richtig sei, indem man sie auf 1 Grm. Silber stellt, so kann man sich auch der gesättigten Kochsalzlösung bedienen. Es ist dies vielleicht die einzige Salzlösung, auf welche die Temperatur so gut wie keinen Einfluss hat.

Nach Versuchen von Fuchs lösen 100 Thle. Wasser 36, nach Fehling 35,91 Thle. reines Kochsalz auf. Das specif. Gewicht der gesättigten Salzlösung beträgt nach Karsten 1,2046, nach Anthon 1,205; ich fand 1,204. 10 CC. dieser gesättigten Lösung sollen nach den Beobachtern 3,183 Grm. Kochsalz enthalten, Liebig fand als Mittel von vier Versuchen in 10 CC. der Lösung 3,184 Grm. Kochsalz. Um demnach eine Lösung zu bereiten, welche im Litre 5,414 Grm. Kochsalz enthielte, müsste man $\frac{5{,}414 . 10}{3{,}184} = 17{,}004$ CC. oder gerade 17 CC. der gesättigten Kochsalzlösung abpipettiren und in einer Litreflasche mit destillirtem Wasser bis an die Marke verdünnen. Mulder fand 17,13 CC. bei 15° C. für nothwendig, um eine solche normale Kochsalzlösung herzustellen. Man kann sich natürlich nicht mit der ersten Darstellung begnügen, weil eine kleine Unrichtigkeit der Pipette, oder eine grössere Adhäsion der gesättigten Kochsalzlösung an die Wände des Glases ein verschiedenes Auslaufen bewirkt. Höchst wahrscheinlich liegt hierin die Ursache, dass sowohl Mulder als ich grössere Zahlen nehmen mussten, als nach der Berechnung erforderlich waren. Die gesättigte Kochsalzlösung ist jedenfalls ein leichtes Mittel, eine nahezu richtige normale Kochsalzlösung darzustellen, die aus der gewöhnlichen 100 CC.-Pipette herausgelassen gegen 1 Grm. Silber gemessen wird, so dass man ihren eigentlichen Werth in Silber ausgedrückt erhält und diesen annimmt, ohne die Correction in Wirklichkeit auszuführen. Da jedesmal nach einer Probe die Berechnung stattfindet, so ist es gleichgültig, ob man die erste Hauptfällung mit 1000 oder mit 998 bis 1002 in Rechnung zu stellen hat.

Correction wegen der Temperatur.

Wegen der Ausdehnung jeder Flüssigkeit durch Erwärmen kann ihr Gehalt eigentlich nur bei derjenigen Temperatur richtig sein, wobei sie gestellt ist. Ist die Flüssigkeit wärmer, so ist sie ausgedehnter und enthält in demselben Raume von 100 CC. eine kleinere Menge Kochsalz, als zur Fällung von 1 Grm. Silber nothwendig ist; umgekehrt, wenn sie kälter als die Normaltemperatur ist, so enthält sie eine grössere Menge. Man müsste im ersten Falle noch eine kleine Menge Flüssigkeit mehr, im letzteren weniger, als die 100 CC. ausfliessen lassen. Glücklicherweise ist die Ausdehnung und Zusammenziehung der Flüssigkeit, wenn man sich nicht zu weit von dem Ausgangspunkte entfernt, sehr klein, und verursacht einen unbedeutenden Fehler.

Meistens sind die Lösungen in den Münzen für 15° C. titrirt. Die folgende Tabelle zeigt den Betrag der Correction in Tausendteln für die darüber stehenden Temperaturen:

10° — 12°	13° — 14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22° C.
+ 0,2	+ 0,1	richtig	—0,1	—0,2	—0,3	—0,5	—0,6	—0,8	—1,0

Diese Tabelle ist so zu verstehen, dass man dem nach der Analyse gefundenen Gehalt der Tausendtheile die in der zweiten Zeile stehenden Werthe je nach ihren Zeichen zufügen oder abziehen soll, um das richtige Resultat zu erhalten.

Fremde Metalle im Silber.

Aus den über diesen Gegenstand angestellten Versuchen geht hervor, dass das Kupfer, welches am häufigsten mit Silber legirt vorkommt, gar keinen Einfluss auf das Resultat hat. Ferner sind ohne bemerkbaren Einfluss Mangan, Eisen, Zink, Cadmium, Nickel, Arsenik, Palladium. Zinn dagegen ist störend. Hat man in Salpetersäure gelöst, so entsteht Zinnsäure, welche sich nicht leicht absetzt und das Beobachten sehr erschwert. Man löst alsdann am besten in Schwefelsäure, wodurch das Zinn als Oxydulsalz in Lösung geht. Ist Platin mit Silber legirt, so löst es sich in Salpetersäure mit dem Silber auf, dagegen nicht in concentrirter Schwefelsäure.

Wismuth ist ebenfalls hinderlich, weil es mit Kochsalz ein sehr unlösliches Oxychlorid bildet, also das Silber stärker erscheinen lässt, als es ist. Zusatz von Weinsteinsäure hält das Wismuth in Lösung, und Kochsalz bewirkt keine Fällung mehr. Besonders störend auf die Richtigkeit der Resultate ist die Gegenwart von Quecksilber. Bei dem Auflösen der Probe in heisser Salpetersäure entsteht salpetersaures Quecksilberoxyd. Dieses Salz bildet ein Doppelsalz mit Chlorsilber und löst eine bedeutende Menge davon auf. Aus dieser Auflösung lässt sich das Chlorsilber gerade wie aus der Auflösung in salpetersaurem Natron durch Kochsalz niederschlagen, indem das salpetersaure Quecksilberoxyd in Quecksilberchlorid übergeht, welches keine lösende Macht mehr ausübt. Es giebt also auch hier einen sogenannten neutralen Punkt, nur sind die Ausläu-

fer zu beiden Seiten der Fällung ungleich viel weiter ausgedehnt. In der Siedhitze ist die Lösungskraft des salpetersauren Quecksilberoxyds auf Chlorsilber so bedeutend, dass bei der Fällung von 1 Grm. Silber durch die entsprechende Menge Normalkochsalzlösung gar kein Niederschlag von Chlorsilber entsteht. In gleicher Weise übt das salpetersaure Silberoxyd nach Weltzien*) auf das Silberjodid eine lösende Kraft aus. Steht die Lösung auf dem neutralen Punkt, so bringt sowohl Silber- als Kochsalzlösung eine Fällung hervor. Schon Levol hat als Gegenmittel der Uebelstände die Anwendung essigsaurer Alkalien vorgeschrieben, ohne den eigentlichen Zusammenhang der Sache zu kennen. Durch essigsaures Natron verwandelt sich das salpetersaure Quecksilberoxyd in essigsaures Quecksilberoxyd und salpetersaures Natron, von denen dann das erste keine merkbar lösende Kräfte auf das Chlorsilber ausübt. Bei einer Wiederholung der Analyse könnte man das Quecksilber vorher durch Glühen vertreiben.

Uebrigens kann dieses Metall weder in Werksilber noch Münzen vorkommen, wegen der wiederholten Schmelzungen, welche diese Legirungen erleiden, sondern in den von dem Amalgamationsprocess herrührenden Silberbarren.

Die ungleiche Erstarrung der Silberlegirungen.

Wenn eine Legirung von Silber und Kupfer aus dem geschmolzenen Zustande durch Abkühlen in den festen übergeht, so scheiden sich die Bestandtheile in einem gewissen Maasse. Die schwerschmelzbarste Legirung erstarrt zuerst, und dazwischen ist noch eine leichter schmelzbare wie eine Flüssigkeit in einem Schwamme enthalten. Die flüssige Verbindung kann noch den Ort wechseln und wird von den zunehmenden Theilchen der bereits erstarrten verdrängt. Da die Abkühlung von aussen stattfindet, so begiebt sich die leichter schmelzbare Masse in die Mitte des Zains. Mulder nennt diese Cohäsionserscheinung Liquation. Sie hat eine gleichlaufende Erscheinung in dem Pattinson'schen Silberraffinirprocess, wo das leichter schmelzbare silberreichere Blei aus dem bereits erstarrten reinen Blei wie aus einem nassen Schwamme herausläuft. Man war schon auf praktischem Wege auf diese Thatsache gekommen, indem die Analysen von verschiedenen Stellen einer Silberbarre weit mehr auseinander liefen, als es die Genauigkeit der Methode bei einer angenommenen innigen Mischung erlaubte. Nicht bloss reines Silber, sondern sogar 997 tausendstelhaltiges Silber zeigt diese Scheidung, wo die Probe von oben $^1/_4$ Tausendstel mehr zeigte, als die am Boden gewonnene. Von allen Silberkupferlegirungen zeigte allein die von 718,93 Tausendstel Reingehalt keine Scheidung; alle anderen stärkeren und schwächeren Legirungen zeigen die Scheidung in merkbarem Maasse, und zwar auch nicht gleichbleibend im selben Sinne, so dass die inneren zuletzt erstarrten Theile stärker und schwächer als die äusseren sein können. Levol untersuchte einen Silberbarren, aus dem 40 Frankenstücke ge-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 95, S. 127.

schnitten waren. Sie hätten 900 haben müssen, allein die einzelnen Stücke zeigten Gehalte von 900,44 bis 897,3, so dass die Grenzen der Gehalte 3,14 Tausendstel umfassen.

In den Zainen von höherem Reingehalt zeigen die Kanten einen geringeren, die Mitte einen höheren Reingehalt. Schneidet man am Rande eines holländischen $2^1/_2$ Guldenstückes 8 Stücke heraus und untersucht sie sämmtlich, so geben die gegenüberstehenden zwei höchsten Gehalte die Mittellinie der ursprünglichen Silberplatte an. An demselben $2^1/_2$ Guldenstücke fand Mulder Unterschiede von 1,5 bis 1,7 Tausendstel. Diese Thatsache giebt uns den Maassstab, wie weit die Genauigkeit der Analyse praktisch zu gehen habe. Wenn in demselben Geldstücke Unterschiede von bis zu 1,7 Tausendstel vorkommen, so hat es keinen vernünftigen Zweck mehr, mit Zeitverlust die Schärfe auf $^1/_{20}$ Tausendstel zu treiben. Die Analyse giebt nur den Gehalt des zur Probe genommenen Stückchens im Ganzen an, lässt aber keinen Schluss, weder auf den ganzen Tiegelausguss, selbst nicht einmal auf ein grösseres Geldstück zu. Der Chemiker verbessert die Methode unbekümmert darum, ob man davon Gebrauch machen werde oder nicht; ihm ist es nur um die Wahrheit zu thun. Der Praktiker stellt sich die Frage, wie weit er von diesen Verbesserungen Gebrauch machen und mehr Zeit und Mühe aufwenden solle. Die Erscheinungen der Liquation, die man nicht beseitigen kann, geben uns die Ueberzeugung, dass die von Gay-Lussac auf $^1/_2$ Tausendstel ausgearbeitete Analyse schon diese Grenzen erreichte und sogar überschritt.

Ammoniak, Kali, Natron, kohlensaures Ammoniak, kohlensaures Kali, kohlensaures Natron, kohlensaurer Kalk, Baryt, Strontian, Kohlensäure, Stickstoff etc.,

sämmtlich durch Silber zu bestimmen.

1 CC. Zehntelsilberlösung = $^1/_{10000}$ Atom jedes der genannten Körper. §. 145

Die Leichtigkeit und Schärfe, mit welcher das Chlor unter Zuziehung des chromsauren Kalis bestimmt werden kann, erlaubt davon eine ausgedehnte Anwendung zu machen. Alle Verbindungen, welche in neutrale Chlorverbindungen verwandelt werden können, lassen sich auf diesem Wege mit grosser Schärfe analysiren. Indem man in einer neutralen Chlorverbindung das Chlor selbst bestimmt, hat man auch die damit verbundene Basis mit gleicher Schärfe bestimmt. Die Verwandlung der Oxyde und kohlensauren Salze in neutrale Chlorverbindungen geschieht durch Uebersättigen mit Salzsäure, Abdampfen bis zur Trockne und Erhitzen bis zu 110 bis 120° C.

1. Reines Ammoniak wird mit Salzsäure schwach sauer gemacht, in einer Porzellanschale ohne zu kochen eingedampft, und unter Umrühren mit einem Pistill bei etwa 120° C. vollkommen ausgetrocknet. Beim Lösen prüft man mit Lackmuspapier, ob die Salmiaklösung neutral sei. Man bestimmt sodann das Chlor mit Zehntelsilberlösung.

2. Kohlensaures Ammoniak.

a. Das Ammoniak, wie unter 1.

b. Die Kohlensäure; man fällt mit Chlorbaryum und Ammoniak, erhitzt bis zum Kochen, filtrirt und süsst den kohlensauren Baryt aus. Dann löst man ihn in warmer Salzsäure auf dem mit einem Uhrglase bedeckten Filtrum, süsst aus und dampft zur Trockenheit ab. Das Chlorbaryum würde bei Zusatz von chromsaurem Kali einen gelben Niederschlag von chromsaurem Baryt geben. Um dies zu verhüten, fügt man einen kleinen Ueberschuss einer Lösung von chlorfreiem Glaubersalz oder schwefelsaurem Kali hinzu. Der entstehende schwefelsaure Baryt hindert nicht die Erkennung der Reaction, ja er macht sie noch deutlicher, weil man nicht in die Flüssigkeit hineinsehen kann und deshalb von der gelben Farbe des chromsauren Kalis weniger getäuscht wird.

3. Kohlensaures Kali, Natron. Wenn sie Chlor enthalten, bestimmt man dieses zuerst. Wenn durch die starke Alkalität die Reaction weniger deutlich erscheint, so kann man das kohlensaure Alkali mit Salpetersäure zum Theil abstumpfen, oder man kann mit salpetersaurem Kalk oder salpetersaurem Baryt versetzen, wodurch die Flüssigkeit neutral wird und die Alkalität an den Niederschlag übergeht. Eine andere Probe übersättigt man mit Salzsäure und behandelt wie in 2.

4. Kohlensaurer Kalk, Baryt, Strontian. Man verwandelt in Chlorüre und bestimmt das Chlor in bekannter Weise. Chlorbaryum und Chlorstrontium zersetzt man mit schwefelsaurem Kali vor der Bestimmung. Chromsaurer Kalk ist löslich.

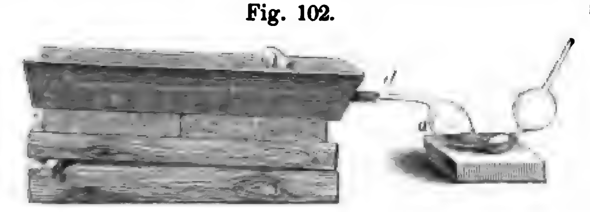
5. Organisch saure Alkalien und Erden. Sie werden durch Glühen kohlensauer, dann in Salzsäure gelöst, filtrirt, zur Trockne gebracht und bestimmt.

6. Kohlensäure. Ist die Kohlensäure in einer Flüssigkeit, so fällt man sie mit Ammoniak und Chlorbaryum durch Kochen, und dann wie in Nro. 2. Ist die Kohlensäure in Gasform vorhanden, so absorbirt man sie mit Barytwasser und behandelt den kohlensauren Baryt wie in Nro. 4.

7. Chlorsaure Salze. Wenn sie kein durch Silber fällbares Chlor enthalten, so kann man sie durch Glühen in Chlormetalle verwandeln, in denen man das Chlor in bekannter Weise bestimmt. Auch muss man sich überzeugen, dass keine unterchlorige Säure vorhanden ist, durch Jodkalium und Stärke, die davon gebläuet werden, zu erkennen. Die überchlorsauren Salze zeichnen sich dadurch aus, dass sie in Schwefelsäure keine gelbe Färbung hervorbringen.

8. **Stickstoff der organischen Körper.** Man leitet das durch Erhitzen mit Natronkalkhydrat erhaltene Gasgemenge in dem Varrentrapp-Will'schen Absorptionsapparat (Fig. 102) durch verdünnte Salzsäure, dampft zur Trockenheit ab, wie in Nro. 1 und bestimmt das Chlor mit Zehntelsilberlösung. Diese Operation ist ungleich leichter und sicherer als die Wägung des Ammoniumplatinchlorids, und giebt ein viel schärferes Resultat als die acidimetrische Methode von Peligot.

Fig. 102.



Varrentrapp-Will'scher Absorptionsapparat.

9. Salpetersaure Salze, neutral und chlorfrei, mit starker Salzsäure zur Trockne eingedampft, geben Chlormetalle, deren Chlorgehalt bestimmt wird.

10. Alkaligehalt in Mineralien. Man schliesst das Pulver des Minerals mit irgend einem alkalifreien Stoffe auf, z. B. den von Smith angegebenen Gemengen: auf 1 Thl. Mineralpulver, 1 Thl. Flussspath, 4 bis 5 Thle. gefällter kohlensaurer Kalk; oder: 5 bis 6 Thle. kohlensaurer Kalk und $^1/_2$ bis $^3/_4$ Thle. Salmiak; oder 3 bis 4 Thle. kohlensaurer Baryt und 2 Thle. Chlorbaryum.

Die Zusätze des Flussspaths, Salmiaks und Chlorbaryums dienen nur dazu, die Gemenge schmelzbarer zu machen. Die geschmolzenen Massen werden mit verdünnter Salzsäure erwärmt und zur Trockne gebracht, in Wasser aufgenommen und ein etwaiger Gehalt an Bittererde durch Barytwasser gefällt, filtrirt, um den Bittererde-Niederschlag zu entfernen, das Filtrat mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, filtrirt, zur Trockne abgedampft und durch Glühen in einem bedeckten Platin- oder Porzellantiegel der Salmiak verflüchtigt. Man bestimmt nun das Gewicht des ganzen Restes von Chlormetall mit dem Tiegel oder nach vorher genommener Tara des Tiegels. Man löst in Wasser auf, setzt etwas chromsaures Kali zu und bestimmt das Chlor durch Silberlösung. Man hat nun zwei Thatsachen, nämlich 1. das ganze Gewicht der Chlorverbindung, welche Chlorkalium oder Chlornatrium sein kann, oder ein Gemenge von beiden, und 2. den Chlorgehalt derselben. Aus beiden lässt sich auf indirectem Wege der Gehalt an Kali und Natron berechnen.

Beide Angaben werden direct in Grammen erhalten. Es sei das Gewicht der beiden Chlormetalle $= S$ (Summe); das Gewicht des Chlors $= C$ (Chlor) und die unbekannten Grössen

$$\text{Chlorkalium} = x$$
$$\text{Chlornatrium} = y$$

So ist I. $$x + y = S.$$

Das Chlorkalium enthält nach seiner Formel

$$\frac{35,46}{74,57} \text{ seines Gewichtes Chlor,}$$

und dieser Bruch giebt ausgerechnet 0,47552; das Chlornatrium enthält nach seiner Formel $\frac{35,46}{58,46}$ oder 0,60657 seines Gewichtes Chlor.

x Chlorkalium enthalten also $x \cdot 0,47552$ Chlor, und
y Chlornatrium enthalten $y \cdot 0,60657$ Chlor.

Beide Chlorgehalte sind aber gefunden und $= C$, es ist also

II. $$x \cdot 0,47552 + y \cdot 0,60657 = C.$$

Setzen wir y aus der Gleichung I mit $S - x$ in die Gleichung II, so ist

$$x \cdot 0,47552 + (S - x)\, 0,60657 = C, \text{ woraus}$$
$$x \cdot 0,47552 + S \cdot 0,60657 - x \cdot 0,60657 = C; \text{ ferner}$$
$$S \cdot 0,60657 - C = x\,(0,60657 - 0,47552)$$
$$x = \frac{0,60657\ S - C}{0,131} \text{ oder}$$

noch einfacher $x = 4,63\ S - 7,63\ C =$ Chlorkalium.

Das Chlornatrium erhält man durch Abziehen des Chlorkaliums von der Summe S.

Da in den Mineralien kein Chlorkalium, sondern Kali und Natron enthalten ist, so muss dies noch berechnet werden; und zwar ist

Chlorkalium $\times$ 0,6317 = Kali,
Chlornatrium $\times$ 0,5303 = Natron *).

Um die vorstehend beschriebenen Methoden durch den Versuch zu prüfen, wurden, statt vieler, die folgenden Analysen vorgenommen.

Von chemisch reinem, frisch getrocknetem kohlensauren Natron wurden 0,5 Gramm möglichst genau abgewogen und in ein Porzellanpfännchen gebracht; dasselbe mit destillirtem Wasser übergossen und reine Salzsäure zugesetzt, bis kein Aufbrausen mehr stattfand. Während des Zugiessens der Salzsäure war das Pfännchen mit einem grossen Uhrglase bedeckt. Dieses wurde abgespritzt und das offene Pfännchen in einen heissen Raum gebracht, der vorzugsweise von oben erwärmt wurde. Nach einigen Stunden war die Flüssigkeit zu einem weissen Salze ausgetrocknet. Dasselbe wurde in destillirtem Wasser gelöst und zeigte sich dabei ganz neutral. Die Flüssigkeit wurde in ein 300 CC. Glas gespült, und zu

*) Durch Differenziren der Formel $x = 4,63\ S - 7,63\ C$ erhält man

$$1.\ \frac{dx}{dS} = 4,63 \quad \text{und} \quad 2.\ \frac{dx}{dC} = -7,63$$

d. h. ein Fehler in der Bestimmung der Summe S wird im Chlorkalium 4,63mal gemacht, und ein Fehler in der Bestimmung des Chlors wird 7,63mal in der entgegengesetzten Richtung gemacht. Ein Uebergewicht in S vermehrt das Chlorkalium, und ein Uebergewicht in C vermindert es. Man ersieht hieraus, dass man die indirecte Analyse nur mit Vorsicht anwenden solle.

300 CC. verdünnt. Hiervon wurden 100 CC. mit der Pipette herausgenommen, mit chromsaurem Kali versetzt und dann mit Zehntelsilberlösung abgemessen. Es wurden gebraucht zur Erscheinung der röthlichen Farbe des chromsauren Silberoxyds:

1. 31,5 CC.
2. 31,5 „

für die 300 CC. also 94,5 CC. Zehntelsilberlösung. Multipliciren wir diese Zahl mit 0,0053, so erhalten wir 0,50085 Grm. kohlensaures Natron statt 0,500 Grm.

Es enthält aber dieselbe Analyse gleichzeitig eine Bestimmung von

1. Kohlensäure,
2. Natron,
3. Chlor,
4. Chlornatrium,
5. kohlensaurem Natron,

und zwar Nr. 1 und 2, insofern das kohlensaure Natron als Bestandtheile Kohlensäure und Natron enthält, Nr. 3, insofern Chlor entsprechend dem Natrongehalt gebunden wurde, und Nr. 4, insofern aus kohlensaurem Natron ein Aequivalent Kochsalz entstand. Berechnen wir nun diese vier Körper ihrem Atomgewichte nach auf 0,5 Grm. reines kohlensaures Natron, so haben wir:

	nach der Formel berechnet	durch die Analyse gefunden
Kohlensäure . .	0,20755 Grm.	0,20790 Grm.
Natron . . .	0,29245 „	0,29295 „
Chlor	0,3345 „	0,3350 „
Chlornatrium .	0,5515 „	0,3524 „

Auch könnte man die Kohlensäure als durch Verbrennung von Kohlenstoff entstanden ansehen, und es wäre alsdann

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff . .	0,0566 Grm.	0,0567 Grm.

und es würde sich der Gedanke anbieten, in der Verbrennungsanalyse der organischen Stoffe die Kohlensäure zu binden, und nach Verwandlung der kohlensauren Verbindung in die entsprechende Chlorverbindung das Chlor zu bestimmen.

1 Grm. trockener kohlensaurer Baryt wurde in Salzsäure gelöst und zur Trockne gebracht, dann gelöst, mit reinem kohlensauren Natron gefällt, etwas chromsaures Kali zugesetzt und in eine 300 CC. Flasche filtrirt und gut ausgewaschen. Es wurden 100 CC. herausgesogen und mit Silberlösung gemessen. Es wurden gebraucht 34 CC., also im Ganzen 102 CC.; diese mit 0,009859 multiplicirt geben 1,005618 Grm. kohlensauren Baryt. Als Kohlensäurebestimmung betrachtet, haben wir in 1 Grm. kohlensaurem Baryt:

	berechnet	gefunden
Kohlensäure . .	0,2231 Grm.	0,2244 Grm.

Hierdurch wäre die Anwendbarkeit der Methode und die Genauigkeit ihrer Resultate zur Genüge bewiesen. Die einzelnen Fälle, wo sie die ausgezeichnetsten Dienste leistet, sind sehr viele und ich behalte mir vor durch spätere Untersuchungen diesen Gegenstand zu vervollständigen.

Quecksilberoxydul.

Substanz.	Formel.	Atom-gewicht.	Abzuwägende Substanz für 1 CC. Kochsalzlösung = 1 Pr. Substanz.	1 CC. Kochsalzlösung ist gleich
133. Quecksilberoxydul . . .	Hg_2O	208	2,08 Grm.	0,0208 Grm.

§. 146. Lösliche Quecksilberoxydulsalze werden durch eine Lösung von Chlornatrium zersetzt, indem sich Quecksilberchlorür als ein weisser unlöslicher Niederschlag ausscheidet. Da aber der Niederschlag sich nicht ballt, wie das Chlorsilber, so kann man das Ende der Operation nicht dadurch beurtheilen, dass sich kein Niederschlag mehr bildet. Man muss deshalb mit einem Ueberschuss von titrirter Kochsalzlösung fällen, filtriren und den Ueberschuss des Kochsalzes durch eine titrirte Silberlösung unter vorherigem Zusatz von neutralem chromsauren Kali bestimmen. Es ist demnach die ganze Operation eine Restanalyse mit Chlorbestimmung.

Das Quecksilberoxydulsalz, meistens salpetersaures, wird in Lösung gebracht, zu welchem Zwecke man bei neutralen Salzen etwas reine Salpetersäure hinzufügen muss. Man bringt die klare Lösung unter die Kochsalzbürette und lässt bis zu einem Ueberschuss Kochsalz hinzu. Um dies zu erkennen, lässt man kurze Zeit absetzen und dann einige Tropfen Kochsalzlösung am Glase selbst herablaufen. Man kann leicht sehen, dass der Punkt der Fällung überschritten ist, aber nicht den Moment erkennen, wo er überschritten worden ist. Man filtrirt vom Quecksilberchlorür ab, und wäscht vollständig aus, wobei man jedesmal vollkommen ablaufen lässt, um die Flüssigkeit nicht zu sehr zu vermehren. Das Filtrat ist nun von der zugesetzten Salpetersäure sauer. Man fügt neutrales chromsaures Kali hinzu, wodurch sogleich die rothe Farbe des sauren Salzes erzeugt wird. Man giebt tropfenweise eine Lösung von chlorfreiem kohlensauren Natron hinzu, bis die Farbe ins Canariengelbe übergeht. Die Flüssigkeit wird unter die Silberbürette gebracht und einige Tropfen daraus hinzugelassen. Entsteht ein blutrother Fleck, so ist die Mischung neutral oder schwach alkalisch. Die Färbung durch die ersten Tropfen der Silberlösung muss aber auch wieder verschwinden, weil man sonst nicht sicher ist, einen Ueberschuss von Kochsalz angewendet zu ha-

ben. Bildet sich kein rother Fleck, so ist die Flüssigkeit noch sauer, und man hat noch etwas kohlensaures Natron hinzuzufügen. Es wird jetzt Silberlösung hinzugelassen, bis die rothe Farbe des chromsauren Silberoxyds nicht mehr verschwindet. Man zieht die verbrauchten CC. Silberlösung von den zur Fällung angewendeten CC. Kochsalzlösung ab, und berechnet den Rest auf Quecksilberoxydul.

Zur Prüfung der Methode wurde von einem spiessig krystallisirten salpetersauren Quecksilberoxydul 0,5 Grm. abgewogen, in destillirtem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure gelöst und mit Zehntelkochsalzlösung gefällt. Als davon 20 CC. zugegeben waren, erschien in der überstehenden Flüssigkeit keine Trübung mehr. Es wurde filtrirt, das Filtrat mit chromsaurem Kali versetzt und mit chlorfreiem kohlensauren Natron schwach übersättigt, dann mit Zehntelsilberlösung die Reactionserscheinung hervorgebracht. Es wurde genau 1 CC. davon verbraucht. Es sind also 19 CC. Kochsalzlösung gefällt worden. 19 mal 0,0208 giebt 0,3952 Grm. Quecksilberoxydul = 79,04 Proc.

Zur Controlirung des Quecksilbergehaltes wurde 1 Grm. desselben Salzes in einem vorher tarirten Porzellantiegel mit der Weingeistflamme erhitzt, bis sich keine rothen Dämpfe mehr entwickelten. Der Tiegel wurde mit einem kleinen Uhrglase bedeckt gehalten. Man erkennt den Punkt der vollständigen Zersetzung sehr scharf, wenn auf dem anfänglich gelb gewordenen Salze in der Mitte die letzte Spur gelb verschwindet, und der schwarzen Farbe des erhitzten Quecksilberoxyds Platz macht. Es ist dies die einfachste Bestimmungsmethode und zugleich auch jene, deren sich Marignac bei Untersuchung dieser Salze (Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 72, S. 61) bedient hat. Es legt sich ein ganz schwacher Anflug von Quecksilbersalz an das Uhrglas, welcher nach vorherigem Erhitzen, Tariren und Abwischen zu 0,002 Grm. Quecksilberoxyd bestimmt wurde. Das übrig gebliebene Quecksilberoxyd wog 0,822 Grm. = 82,2 Procent.

Berechnet man die 79,04 Proc. Quecksilberoxydul nach dem Verhältniss 208 : 216 auf Oxyd, so erhält man 82,08 Proc. Quecksilberoxyd, also mit obiger Analyse sehr genau stimmend.

Von einem anderen salpetersauren Quecksilberoxydul, welches in festen Krystallen angeschossen war, wurde 1 Grm. nach der Methode auf Quecksilberoxydul bestimmt, und ebensoviel durch Erhitzen auf Oxyd behandelt. Letzteres hinterliess in zwei Proben:

1. 0,737,
2. 0,738 Grm. Quecksilberoxyd.

Das gelöste Gramm erhielt 36,8 CC. Kochsalzlösung, und dagegen 2,6 CC. Silberlösung. Es sind also 34,2 CC. Kochsalzlösung das Maass des Quecksilberoxyduls. Diese berechnen sich auf 0,7117 Grm. = 71,17 Proc. Quecksilberoxydul. Und diese zu Oxyd berechnet geben 73,9 Grm.

Quecksilberoxyd, welches ebenfalls genau mit dem Erhitzungsversuch übereinstimmt.

Quecksilberoxyd.

§. 147. a. Mit Kochsalzlösung.

Die Bestimmung des Quecksilberoxyds durch eine titrirte Kochsalzlösung ist von Liebig angegeben worden.

Wenn man möglichst neutrale Lösungen von Quecksilberoxyd mit phosphorsaurem Natron versetzt, so entsteht sogleich ein weisser flockiger Niederschlag von phosphorsaurem Quecksilberoxyd, der beim Stehen in der Flüssigkeit rasch krystallinisch wird. Sublimatlösung hingegen lässt sich mit den phosphorsauren Alkalien mischen, ohne dass eine solche Trübung entsteht.

Fügt man zu der Mischung der erstgenannten Salze, ehe der Niederschlag krystallinisch geworden ist, eine Kochsalzlösung hinzu, so setzt sich das entstandene phosphorsaure Quecksilberoxyd mit dem Chlornatrium in Sublimat und phosphorsaures Natron um, der entstandene Niederschlag verschwindet und die Flüssigkeit wird klar und hell. Es gründet sich hierauf das Verfahren von Liebig, das Quecksilberoxyd in der salpetersauren Lösung mit ziemlicher Genauigkeit zu bestimmen. Ein Atom Quecksilberoxyd bedarf zu seiner Wiederauflösung 1 Atom Chlornatrium, und wenn man die Menge des zugesetzten Chlornatriums kennt, so weiss man damit den Gehalt der Lösung an Quecksilberoxyd. Die zu untersuchende Lösung darf natürlich kein Chlor, Brom oder Jod enthalten; es würde sonst eine dem Gehalte an diesen Salzbildern entsprechende Menge Quecksilber nicht bestimmt werden; ferner darf sie weder freie Säure, welche die Entstehung des Niederschlags verhindern würde, noch fremde Metalle enthalten, deren phosphorsaure Verbindungen sich mit Chlornatrium nicht umsetzen, da diese die Erscheinung des Klarwerdens nicht zulassen würden.

Das phosphorsaure Natron ist nur der Indicator, und es liessen sich auch hier die ganz gleich wirkenden Stoffe, Harnstoff und Kaliumeisencyanid, anwenden. Von diesen ist die Harnstoffverbindung gegen freie Säure noch empfindlicher als das phosphorsaure Natron, und mit dem Kaliumeisencyanid klärt sich die Flüssigkeit häufig gar nicht mehr auf, wegen der unvermeidlichen Spuren fremder Metalle. Gegen freie Säure ist jedoch der Quecksilbereisencyanür-Niederschlag ganz unempfindlich. Wendet man Kochsalzlösung gegen eine gleiche Menge salpetersaure Quecksilberoxydlösung an, so erhält man ganz verschiedene Zahlen, je nachdem man den einen oder den anderen Stoff als Indicator anwendet.

10 CC. einer möglichst neutralen Quecksilberoxydlösung gebrauchten zur Aufhellung

mit phosphorsaurem Natron . 10,5 CC. Zehntelkochsalzlösung,
mit Harnstoff . . . . . 6 bis 6,3 CC. „
mit Kaliumeisencyanid . . . 9,6 CC. „

Bei mehrfach wiederholten Versuchen gaben phosphorsaures Natron und Kaliumeisencyanid am meisten übereinstimmende Resultate, während der Harnstoff weit hinter ihnen zurückblieb. Je saurer die Flüssigkeit ist, desto eher verschwindet der Niederschlag mit Harnstoff, und es gehört nicht viel dazu, dass er von vornherein gar nicht entsteht. Es tritt demnach der Harnstoff bei dieser Analyse ganz aus der Concurrenz. Phosphorsaures Natron und Kaliumeisencyanid geben bei sehr neutralen Lösungen fast gleiche Zahlen. Da aber das phosphorsaure Quecksilberoxyd in Säuren löslich, da es ferner durch Veränderung seines Aggregatzustandes, indem es krystallinisch wird, fast unlöslich in Kochsalz wird, so muss es gegen Kaliumeisencyanid zurücktreten.

Der Versuch kann nun auch mit diesem Stoffe nicht in der Art angestellt werden, dass man den Niederschlag aus der zu untersuchenden Quecksilberoxydlösung und dem Kaliumeisencyanid durch Kochsalzlösung zum Verschwinden bringen will, sondern man muss, wie bei der Chlorbestimmung, die Quecksilberoxydlösung aus der Bürette in die Kochsalzlösung laufen lassen, bis der Niederschlag nicht mehr verschwindet. Es ist nämlich ungleich schwieriger, zu beobachten, ob ein vorhandener Niederschlag schwächer wird, als ob in einer klaren Flüssigkeit ein Niederschlag entsteht. Da die Quecksilberlösung sehr leicht kleine Spuren fremder Metalle enthält, welche einen in Kochsalzlösung unlöslichen Niederschlag mit Kaliumeisencyanid geben, so kann man im ersten Falle, wenn durch ferneren Zusatz von Kochsalz der Niederschlag nicht merklich abgenommen hat, nicht wissen, ob man schon an der Grenze ist, wo der Quecksilberniederschlag gelöst ist, und nur der der fremden Metalle noch schwebt, da in diesem Falle jeder fernere Zusatz von Kochsalzlösung unwirksam ist; während man bei Zusatz von Quecksilberoxydlösung zur Kochsalzlösung eine sichtbare Vermehrung des Niederschlages bemerkt, wenn diese Grenze überschritten ist. Es hat deshalb auch schon Liebig bemerkt, dass eine leichte Trübung nicht zu achten und nur dann das Ende der Operation angezeigt sei, wenn jeder fernere Zusatz von Quecksilberoxydlösung eine Vermehrung des Niederschlages bewirkt.

Dass freie Säure auf den Versuch keinen Einfluss hat, ist offenbar ein grosser Vorzug.

Man hat demnach bei der Messung des Quecksilberoxyds in der folgenden Art zu verfahren. Man lasse 10 oder 20 CC. Zehntelkochsalzlösung in ein sehr klar gereinigtes Glas mit flachem und weitem Boden, setze dieses auf schwarzes Papier, füge einige kleine Krystalle Kaliumeisencyanid hinzu, welche sich sogleich lösen, und lasse nun die Quecksilberchloridlösung hinzu, bis der Niederschlag nicht mehr verschwindet,

sondern sich durch jeden Tropfen der Quecksilberlösung sichtbar vermehrt.

Die zu prüfende Lösung kann sauer sein, ohne dass das Resultat sich ändert. Um Genauigkeit zu erreichen, darf sie nicht concentrirt sein. Man verdünne sie deshalb in einem bestimmten Verhältniss, am besten aufs zehnfache Volumen, indem man mit einer Pipette 10 CC. der ursprünglichen Lösung abfasst, dieselbe in ein 100 CC. Glas hineinlässt und nun bis zur Marke verdünnt.

Die zur Erzeugung eines sichtbaren Niederschlages nöthige Menge Quecksilberlösung enthält immer dieselbe Menge Quecksilberoxyd, nämlich ebensoviele Zehntausendtel Atome, als man CC. Kochsalzlösung angewendet hat. Da man die Flüssigkeit zehnfach verdünnt hat, so hat man die gefundene Menge Quecksilberoxyd zehnfach zu nehmen, um diejenige Menge zu erhalten, welche in den ausgezogenen 10 CC. enthalten war.

Die bei verschiedenen Mengen Kochsalzlösung erhaltenen Zahlen sind gut proportional. Es wurden folgende Versuchsreihen gefunden:

Kochsalzlösung.		Quecksilberoxydlösung.	Differenz.
10 CC.	=	10,2 CC.	10,2 CC.
20 „	=	19,8 „	9,6 „
30 „	=	29,3 „	9,5 „
40 „	=	39,1 „	9,8 „
50 „	=	48,8 „	9,7 „
60 „	=	58,5 „	9,7 „

Es kam nun auch darauf an, nachzuweisen, dass die aus der bekannten Zersetzungsart nach gleichen Atomen berechneten Mengen Quecksilberoxyd die richtigen wären. Wenn dies der Fall ist, so müsste eine Zehntelquecksilberlösung sich mit der Zehntelkochsalzlösung geradeauf zersetzen. Es wurde demnach ein reines Quecksilberoxyd durch Erhitzen von dreimal umkrystallisirtem salpetersauren Quecksilberoxydul hergestellt. Die kleinen Spuren fremder Metalle mussten durch die dreimalige Erzeugung einer Mutterlauge entfernt sein. Das Atomgewicht des Quecksilberoxyds ist 108; es mussten also 10,8 Grm. Quecksilberoxyd zum Litre gelöst werden. Dies wurde genau ausgeführt. Mit dieser Flüssigkeit wurden folgende Versuchsreihen erhalten:

Zehntelkochsalzlösung.		Zehntelquecksilberoxydlösung.
10 CC.	=	10,6 CC.
20 „	=	20,8 „
30 „	=	31 „
40 „	=	41,2 „
60 „	=	61 „

Die grösseren Zahlen zur Rechten rühren offenbar von dem erzeugten Niederschlage her, da bei gleichen Atomen noch kein Niederschlag entstehen kann. Die Ueberschüsse nehmen bei zunehmendem Volumen etwas, jedoch unbedeutend zu. Sämmtliche Ueberschüsse auf die fünf Versuche betragen 4,6 CC., für den einzelnen also im Durchschnitte 0,9 CC. Man hätte demnach als Correction für den Niederschlag der verwendeten Quecksilberoxydmenge 0,9 CC. abzuziehen und den Rest zu berechnen. Bringen wir diese Correction an obiger Versuchsreihe an, so erhalten wir folgende Resultate:

Gehalt	an Hg O.	Gefunden.
10 CC.	0,10805	0,1048
20 „	0,21610	0,2150
30 „	0,32415	0,3252
40 „	0,43220	0,4354
60 „	0,64830	0,6493

Dass im vorliegenden Falle die zu untersuchende Flüssigkeit in die Bürette kommt, ist eine nicht zu vermeidende Unregelmässigkeit.

b. Durch Kaliumeisencyanid.

Da das Kaliumeisencyanid das Quecksilberoxyd zu einem in Säuren unlöslichen Niederschlage ausfällt und da ein Ueberschuss des Kaliumeisencyanids durch eine Reaction mit einem Eisenoxydulsalze nachgewiesen werden kann, so bot sich der Gedanke an, diesen Körper zur Bestimmung des Quecksilberoxyds durch vollständige Fällung zu verwenden. Das Kaliumeisencyanid ($Fe_2 Cy_3 + 3 Ka Cy = 329{,}33$) setzt sich mit Metallsalzen in der Art um, dass 3 At. Metall an die Stelle von 3 At. Kalium treten, und letztere sich mit dem Sauerstoff des Metalles und mit seinen Säuren zu einem löslichen Kalisalze verbinden. Eine normale Zehntellösung muss demnach den dritten Theil eines Zehntel-Atoms $\left(\frac{329{,}33}{3 . 10} = 10{,}977\right)$ oder 10,977 Grm. im Litre enthalten. Diese Lösung wurde hergestellt. Da dieses Salz in wässeriger Lösung der Zersetzung unterworfen ist, so wurde $^1/_4$ Litre Weingeist der Lösung zugefügt, und nun erst die Litreflasche gefüllt. Diese Lösung hält sich sehr gut. Sie wird etwas dunkler von Farbe und bedeckt den Boden der Flasche mit einem sehr leichten bläulichen Niederschlage. Nach viermonatlicher Aufbewahrung zeigte sich die Wirkung dieser Lösung ganz gleich mit jener einer eben frischbereiteten.

Die Quecksilberoxydsalze bilden mit dieser Lösung einen grüngelblichen Niederschlag, der sich sehr schwer absetzt, und durch das beste Filtrirpapier durchläuft, besonders bei nicht sehr sauren Flüssigkeiten und beim Auswaschen. Die Probe über den Zustand der Flüssigkeit

muss deshalb durch eine Tüpfeloperation gemacht werden. Man bringt einen dünnen Glasstab in die Flüssigkeit und damit einen Tropfen auf weisses Filtrirpapier. Es setzt sich in der Mitte ein gelber Fleck vom Niederschlage auf, und um denselben bildet sich ein farbloser Wasserkranz. Daneben setzt man mit einem anderen Glasstabe einen Tropfen eines Eisenoxydulsalzes auf, wozu sich am besten das schwefelsaure Eisenoxydulammoniak eignet. Ein Gehalt an Eisenoxyd schadet übrigens nicht. Wo die beiden Tropfen ineinander laufen, bildet sich eine zarte, blaue Linie (Fig. 103), wenn das Cyanid im Ueberschuss vorhanden war. Der gelbe Niederschlag wird durch Berührung mit Eisenoxydulsalz ebenfalls blau, worauf kein Gewicht zu legen ist.

Fig. 103.



Reaction durch Betupfung.

Man beobachtet die Stelle mit einer Loupe und gegen das Tageslicht gehalten. Sobald die blaue Linie erscheint, ist der Versuch beendet. Die Zahlen, welche man mit derselben Menge einer Quecksilberoxydlösung erhält, sind nicht constant, und schwanken um ganze Cubikcentimeter. Was aber noch schlimmer ist, besteht darin, dass die Zersetzung nicht genau im Atomverhältnisse stattfindet. Der Niederschlag reisst immer unbestimmte Mengen von dem Kaliumeisencyanid nieder, wie das bekanntlich auch bei dem Blutlaugensalz der Fall ist. Man gebraucht deshalb grössere Mengen von dem Cyanid, als dem Oxydgehalt des Metallsalzes entspricht, und die Resultate fallen zu hoch aus.

Ein Tropfen reines Quecksilber, welches 0,86 Grm. wog, wurde in heisser Salpetersäure zu Oxyd gelöst, und bedurfte zur Hervorbringung der Reaction 91,6 CC. Zehntelkaliumeisencyanidlösung. Diese mit 0,010005 multiplicirt geben 0,91 Grm. statt 0,86 Grm.

0,5 Grm. reines Quecksilberoxyd gab in vier Versuchen:

1.	49,8 CC.	Kaliumeisencyanidlösung.
2.	50,6 "	"
3.	51,2 "	"
4.	50,0 "	"
Mittel:	50,4 "	"

und diesen entsprechen 0,544 Grm. statt 0,500 Grm. Es geht daraus hervor, dass die normale Lösung nur mit einer bedeutenden Correction brauchbar ist, indem man für 1 CC. der Cyanidlösung 0,00992 Grm. Quecksilberoxyd statt 0,0108 Grm. rechnen müsste. Die Methode ist also nicht zu empfehlen.

Z i n k.

a) Mit Kaliumeisencyanid nach Kieffer.

§. 148. Für die maassanalytische Bestimmung des Zinks, vorzugsweise zu hüttenmännischen Zwecken, liegen mehrere Methoden vor. Die erste ist von Hrn. Ludwig Kieffer in Gottmadingen, die zweite von Hrn. Max Schaffner, früher auf dem Zinkwerke Altenberg bei Aachen, eine dritte von Carl Mohr.

Die Bestimmung des Zinkoxydes nach Kieffer gründet sich auf seine Fällung aus saurer Lösung durch Kaliumeisencyanid. Der gelblichgrüne Niederschlag setzt sich nur sehr schwer ab. Man kann also das Ende der Operation nicht daran erkennen, dass kein Niederschlag mehr entsteht, sondern durch Nachweisung eines Ueberschusses des Fällungsmittels. Dieses geschieht, wie bei der Bestimmung des Quecksilberoxyds, durch denselben Körper mittelst einer Tüpfeloperation. Das Kaliumeisencyanid giebt mit Eisenoxydulsalzen bekanntlich einen blauen Niederschlag. Das gefällte Zinkeisencyanid wird aber ebenfalls durch Eisenoxydulsalze blau gefärbt, und es muss dieser Niederschlag vorerst entfernt werden. Dies geschieht durch Aufsetzen eines Tropfens der trüben Flüssigkeit und eines Tropfens einer Eisenoxydullösung neben einander auf Filtrirpapier, so dass die wässerigen Ränder beider Tropfen in einander laufen. Diese Reactionsmethode ist zuerst von Brunnquell (Dingler's polyt. Journal, Bd. 129, S. 363) angegeben, von Kieffer aber ebenfalls, ohne von dieser Arbeit Kenntniss zu haben, selbständig aufgefunden worden. Das Specielle dieses Verfahrens ist schon oben S. 372 bei der Quecksilberoxydbestimmung beschrieben worden. Die Kaliumeisencyanidlösung wird im System so dargestellt, dass $^1/_{30}$ At. oder 10,977 Grm. Kaliumeisencyanid im Litre enthalten sind. Zur Haltbarmachung dieser Lösung giebt man 200 bis 300 CC. Weingeist vor der Füllung bis zur Marke hinzu. Sie hält sich alsdann sehr lange und setzt mit der Zeit nur einen sehr unbedeutenden blauen Absatz auf dem Boden der Flasche ab. Ohne den Weingeistzusatz verändert sie sich so bedeutend, dass sie nach einiger Zeit nicht mehr zu gebrauchen ist. Die Darstellung einer Flüssigkeit nach dem Atomverhältnisse nützt allerdings bei diesem Körper wenig, da die Zersetzungen nicht glatt aufgehen, und immer ein Theil des unveränderten Salzes im Niederschlage enthalten ist. Wollte man eine empirische Lösung darstellen, so würde diese für jedes Metalloxyd eine andere werden. Hat man aber nur ausschliesslich mit einem Metalle zu thun, wie z. B. auf den Zinkhütten, so steht nichts im Wege, der Lösung eine solche Stärke zu geben, dass sie direct das Zink in Procenten angiebt.

Um die Wirkung dieser Lösung auf Zinksalze genau zu bestimmen,

muss man eine Zinklösung von bestimmtem Gehalte haben. Man kann dazu eine Lösung von reinem Zink, oder eine Auflösung eines Zinksalzes anwenden. Da die Zinklösung selbst zu keinen Bestimmungen gebraucht wird, so ist es nur nothwendig, dass sie einen bestimmten und bekannten Gehalt habe. Am zweckmässigsten ist es, solchen empirischen Lösungen die Stärke von 10 Grm. Substanz auf das Litre zu geben, in welchem Falle das CC. 0,010 Grm. enthält (s. S. 44). Auch hier eignen sich die Doppelsalze besonders gut, da sie ein hohes Atomgewicht haben und meistens haltbarer und trockener sind, als das einfache Metallsalz. Das schwefelsaure Zinkoxydkali hat die Formel $KO + ZnO + 2SO_3 + 6HO$ und das Atomgewicht 221,64. Darin ist 1 At. Zink oder 32,53 enthalten, und stellt man die Frage, in welcher Menge des Zinksalzes sind 10 Grm. Zink enthalten, so ist diese $\frac{221,64 . 10}{32,53} = 68,134$ Grm. Löst man 68,134 Grm. schwefelsaures Zinkoxydkali zu 1 Litre auf, so hat man eine Flüssigkeit, welche in 1 CC. 0,010 Grm. Zink enthält. Hätte man reinen Zinkvitriol, so würden $\frac{143,53 . 10}{32,53}$ oder 44,12 Grm. zu einem Litre gelöst eine ebenso starke Zinklösung geben.

Von einer solchen Zinklösung wurden 10 CC. abpipettirt und mit der Zehntel-Kaliumeisencyanidlösung ausgefällt. Es wurden in drei Versuchen verbraucht:

1) 33,4 CC.
2) 32,6 „
2) 33,8 „

im Mittel 33,26 CC. Bei einer vollkommenen Zersetzung ohne Nebenwirkung würden diese 33,26 CC. mit $\frac{1}{10000}$ At. Zink oder 0,003253 multiplicirt die Menge des Zinkes geben. Dies beträgt 0,108 Grm., während in 10 CC. obiger Zinklösung nur 0,1 Grm. Zink vorhanden war. 0,5 Grm. Zinkoxyd in Salzsäure gelöst, erforderten 125,4 CC. Kaliumeisencyanidlösung. Diese berechnen sich zu 0,508 Grm. Zinkoxyd. Es wird also mehr Kaliumeisencyanid gebraucht, als dem Zink entspricht. Dazu ist aber auch noch ein anderer Grund als das Niederschlagen des Fällungsmittels mit dem Niederschlage selbst Schuld. In einer klaren Flüssigkeit wird die kleinste Spur Eisenoxydul durch Kaliumeisencyanid dadurch angezeigt, dass sich eine lichtblaue Färbung zeigt. Taucht man aber weisses Filtrirpapier in eine solche lichtgebläute Flüssigkeit, so lässt sich nicht wahrnehmen, ob dasselbe bloss mit Wasser oder mit der gebläuten Flüssigkeit genässt ist. Erst mit einem gewissen Grade der Concentration der letzteren kann diese Wahrnehmung erfolgen. Deutlich kornblau zeigt sich aber erst die Reaction, wenn ein Tropfen einer Lösung von 13 bis 14 Milligrammen Kaliumeisencyanid in ungefähr 80 CC. Wasser auf Filtrirpapier gebracht und Eisenchlorür oder eine sonstige Eisenoxydullösung zugefügt wird. In einer 80 CC. messenden

Menge ist demnach die oben angegebene Menge vorhandenes Kaliumeisencyanid (Verdünnung von $\frac{1}{5000}$ oder genauer $\frac{1}{5934}$) als Ueberschuss zu betrachten, da sie die auf weissem Papier schon im nassen Zustande sichtbare Reaction hervorbringt.

Alle diese Nebenverhältnisse verlieren ihren Einfluss, wenn man den Werth der vorhandenen Kaliumeisencyanidlösung nicht nach ihrer atomistischen Zusammensetzung, sondern durch eine titrirte Zinklösung ermittelt.

Die Methode hat einige Vorzüge und Nachtheile. Ein Vorzug ist es, dass die Zinkerze, welche nur Eisen als fremdes Metall enthalten, nach ihrer Auflösung in Salpetersäure sogleich können geprüft werden. Eisenoxydsalze geben nämlich mit dem Kaliumeisencyanid keinen Niederschlag und sind deshalb nicht hinderlich, wohl aber muss die Gegenwart von Eisenoxydul vermieden werden. Da der Niederschlag von Zinkeisencyanid in Salpetersäure unlöslich ist, so bietet eine Auflösung des Erzes in Salpetersäure das Mittel zur Vorbereitung des Erzes bis zur Zinkbestimmung dar, indem das Zink gelöst und das Eisen oxydirt wird. Man hat deshalb auch nicht nöthig, das Erz vorher zu glühen, wie es bei der ammoniakalischen Ausziehung nothwendig ist.

Dagegen ist es ein unbestrittener Nachtheil, dass man bei der Fällung selbst in der vollkommen trüben und undurchsichtigen Flüssigkeit gar keine Kenntniss über den Stand und Fortgang der Fällung hat, wenn man nicht einen Tüpfelversuch macht. Es kann dadurch leicht geschehen, dass man die erste Probe überstürzt, und es ist anzurathen, die Zinklösung zu 300 CC. zu verdünnen und zu einer Fällung jedesmal 100 CC. herauszuziehen.

Alle anderen Metalloxyde, ausser Eisenoxyd, werden ebenfalls von dem Kaliumeisencyanid gefällt und müssen vorher entfernt sein. Bei Zinkerzen kommen dieselben übrigens so selten vor, dass man kaum darauf Rücksicht zu nehmen hat. Blei kann durch schwefelsaures Natron gefällt werden, Kupfer kann durch metallisches Eisen gefällt und das gebildete Eisenoxydul mit doppelt-chromsaurem Kali oxydirt werden. Man darf das Eisenoxydul nicht durch übermangansaures Kali oxydiren, da das gebildete Manganoxydulsalz gerade wie das Zink gefällt wird.

Da man durch die vorbereitende Behandlung der Probe eine reine ammoniakalische Zinklösung erhält, so sollte man glauben, dass sich dieses Metall auch durch eine Blutlaugensalzlösung fällen liesse, welche vor dem Kaliumeisencyanid den grossen Vorzug der Haltbarkeit hätte. Allein dem ist durchaus nicht so. Nach der Formel des Blutlaugensalzes müssten für 1 At. dieses Salzes 2 At. Zinksalz zur Wirkung kommen. Es wird aber eine viel grössere Menge Blutlaugensalz verbraucht, die in den gebildeten Niederschlag aufgenommen wird. Von zwei Flüssigkeiten ($\frac{1}{10}$ At. Zink, $\frac{1}{20}$ At. Blutlaugensalz) wurden statt gleiche Mengen auf

30 CC. Zinklösung 41,8 CC. Blutlaugensalzlösung
50 „ „ 70,8 „ „

verbraucht, und dabei tritt die eigenthümliche Erscheinung ein, dass die anfänglich schwache Reaction auf Blutlaugensalz mit Eisenchlorid nach einiger Zeit stärker wird, als wenn sich das mitgefällte Blutlaugensalz wieder aus dem Niederschlage herauszöge. Es ist demnach von der Methode kein Gebrauch zu machen.

b) Mit Schwefelnatrium nach Schaffner.

Das Zink wird bei Mineralanalysen gewöhnlich in ammoniakalischer Form erhalten, nachdem man die mit Salpetersäure gemachte heisse Lösung mit Ammoniak übersättigt hat, wodurch Eisenoxyd gefällt wird, und das Zinkoxyd wieder in ammoniakalische Lösung übergeht. Aus dieser Lösung wird das Zink durch Schwefelnatrium als weisses Schwefelzink gefällt, und es kommt nur darauf an, den Punkt genau zu erkennen, wo alles Zink gefällt ist.

Schaffner bedient sich dazu als Indicator des Eisenoxydhydrates, welches durch Eintröpfeln einiger Tropfen Eisenchlorid entsteht. Das Eisenoxydhydrat wird durch Schwefelnatrium geschwärzt. Da es aber selbst ein unlöslicher Körper ist, so ist die Einwirkung zwischen dem gelösten Schwefelnatrium und dem ausgeschiedenen Eisenoxydhydrat ziemlich langsam und in einer Flüssigkeit, worin das braune Hydrat eine Zeit lang gar keine Veränderung gezeigt hat, wird es dennoch zuletzt ganz schwarz. Es ist ferner nothwendig, dass erst die Zinklösung und nachher das Eisenoxydhydrat mit der zugesetzten Schwefelnatriumlösung in Berührung komme, weil das einmal gebildete Schwefeleisen durch Zinklösung nicht wieder oxydirt wird. Um dies zu erreichen, hat man dahin zu sehen, dass die Flocken des Eisenoxydhydrates immer am Boden des Gefässes bleiben, was Schaffner durch äusserst sanftes Umschwenken, andere durch ein mit Eisenoxydhydrat getränktes Schälchen von poröser Thonmasse, andere durch ein mit Platindrath beschwertes Papierschnitzchen zu erreichen suchen. Noch einfacher geschieht es dadurch, dass man ein schmales Streifchen Filtrirpapier mit einer Pincette gefasst durch Eisenchloridlösung, dann durch Ammoniak zieht, und dieses Streifchen Papier an die ganze Höhe des Becherglases anlegt. Es kommen dadurch einige Theile des gelb gefärbten Papierstreifens gar nicht mit der Flüssigkeit in Berührung, wodurch man den besten Vergleich hat, ob der eingetauchte Theil seine Farbe verändert hat. Der gegründetste Vorwurf, dem man diesem Reagenz macht, ist seine Unempfindlichkeit. In einer Flüssigkeit, worin neben dem Schwefelzink noch freies Schwefelnatrium durch Nitroprussidnatrium, Bleizucker und andere Metallsalze angezeigt wurde, blieb das gelbe Papier und die Eisenoxydflocken noch ganz gelb und hatten erst nach mehreren Stunden eine schwärzliche Farbe angenommen.

Lösliche und unlösliche Blei-, Silber- und Quecksilbersalze werden von dem suspendirten Schwefelzink geschwärzt, sind also auch ohne Fil-

tration nicht zu gebrauchen; aber der Umstand, dass Eisenoxydhydrat von dem suspendirten Schwefelzink nicht sogleich geschwärzt wird, beweist seine geringere Empfindlichkeit gegen lösliche Schwefelverbindungen.

Allerdings haben die meisten Zinkhütten das Schaffner'sche Verfahren wegen seiner Einfachheit angenommen; ich habe mich jedoch überzeugt, dass solche, die es allen anderen vorzogen, um ganze CC. im Unsichern blieben, und dass die Flüssigkeiten, in denen die Schwärzung der Eisenoxydflocken eintrat, eine ansehnliche Menge Schwefelnatrium im Ueberschuss hatten. Wandte man dieses ein, so hiess es, es käme darauf nicht an. Mit dieser Concession kann man allerdings leicht Analysen machen.

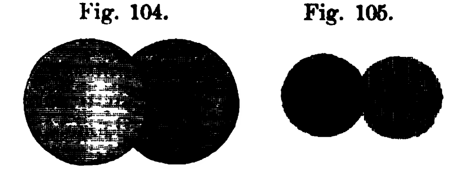
c) Durch Schwefelnatrium mittelst Betupfung.

Mit Beibehaltung des Schwefelnatriums als Fällungsmittel würde die Methode entschieden verbessert werden, wenn man das Ende der Operation nach einer Erscheinung beurtheilen könnte, welche sogleich eintritt, und welche nicht die langsame Nachwirkung besitzt, die es immer zweifelhaft lässt, ob man nicht den eigentlichen Fällungspunkt schon eine Zeit lang überschritten habe. Da wäre nun die erste Bedingung, dass man sich eines löslichen Körpers als Indicator bediente. Hierzu hatte Carl Mohr das Nitroprussidnatrium vorgeschlagen. Dieses Salz giebt in Lösung mit Schwefelalkalimetallen, aber nicht mit Schwefelwasserstoff, eine nach der Verdünnung pfirsichblüthrothe bis violett blaue Farbe. Da aber das gefällte weisse Schwefelzink ebenfalls roth gefärbt wird, so kann die Reaction nicht in der Flüssigkeit selbst, sondern ausserhalb derselben auf einem weissen Papiere durch Betupfung hervorgerufen werden. Man setze also von Zeit zu Zeit einen Tropfen Nitroprussidnatriumlösung auf Filtrirpapier und daneben einen Tropfen der untersuchten Zinklösung, so dass ihre Ränder in einander laufen. Sobald Schwefelnatrium vorwaltet, zeigt sich die rothe Färbung. Es kam aber darauf an, das empfindlichste Reagenz anzuwenden, und diese Frage konnte unabhängig von der Zinklösung untersucht werden. Wenn man in 100 CC. Wasser Schwefelnatrium tropfenweise einfliessen lässt, und die verschiedenen Reagentien auf diese verdünnte Lösung anwendet, so muss dasjenige Reagenz das empfindlichste sein, welches zuerst den Gehalt an Schwefelnatrium anzeigt. In dieser Art wurden mehrere Lösungen, wie Silberoxyd-Ammoniak, Kupferoxyd-Ammoniak, eine alkalische Bleilösung angewendet, und dabei das letzte Reagenz als das empfindlichste gefunden. Eine alkalische Bleilösung bereitet man sich durch Erhitzen von Bleizucker, *Tartarus natronatus* und Aetznatron, bis alles gelöst ist. Hierbei schadet weder Schwefelsäure, noch Chlor, noch Kohlensäure; alles geht durch das weinsteinsaure Salz in eine klare Lösung über. Man kann die Lösung auch aus schwefelsaurem Bleioxyd, *Tartarus natronatus* und Aetznatron direct darstellen. Diese Lösung bewahrt man in einem etwas hohen und

engen Glase, in dessen Korkstöpfen die zugeschmolzene Glasröhre sitzt, welche den Tropfen herausnimmt.

Es ist wesentlich, dass man den Tropfen der Bleilösung zuerst auf das Papier aufsetzt; alsdann erscheint der schwarze Streif sehr intensiv gefärbt auf dem Rande des Tropfens der Bleilösung, wie in Fig. 104. Setzt man aber den Tropfen der Zinklösung zuerst auf, so ist der ganze beiden Kreisen gemeinschaftliche Theil viel schwächer gefärbt, wie in Fig. 105.

Fig. 104. Fig. 105.



Reaction mit Bleilösung durch Betupfung.

Um Zink mit Schwefelnatrium zu bestimmen, bedarf man der oben (S. 374) beschriebenen empirischen Zinklösung.

Das Schwefelnatrium bereitet man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Aetznatron, woraus eine leicht krystallisirbare Verbindung von Schwefelwasserstoff und Schwefelnatrium sich gern ausscheidet. Man kann diese Verbindung in Wasser lösen, oder auch die mit Schwefelwasserstoff behandelte Natronlauge ohne Weiteres anwenden. Ein Ueberschuss an Natron schadet nicht; sollte aber die Flüssigkeit nach Schwefelwasserstoff riechen, so setzt man so viel Natronlauge zu, bis der Geruch verschwindet.

Die Schwefelnatriumlösung kommt in eine gewöhnliche Quetschhahnbürette. Man lässt nun 25 oder 50 CC. der Zinklösung in ein Becherglas einfliessen und versetzt es mit der Schwefelnatriumlösung, bis der schwarze Streif auf dem Rande des Tropfens der Bleilösung erscheint. Dann wiederholt man den Versuch mit 50 CC. und bemerkt den Verbrauch der Schwefelnatriumlösung.

25 CC. der empirischen Zinklösung erforderten von einem unbekannten Schwefelnatrium 11,4 CC. 75 CC. erforderten 34,2 CC. Beide Zahlen stimmen sehr genau. 75 CC. Zinklösung enthalten 0,75 Grm. Zink, also ist 1 CC. Schwefelnatriumlösung $= \frac{0,75}{34,2} = 0,02193$ Grm. Zink.

Zur Prüfung der Methoden wurde ein Stück reines Zink, welches 1,248 Grm. wog, in Schwefelsäure gelöst, mit Ammoniak übersättigt und dann gemessen. Es wurden 57 CC. Schwefelnatrium verbraucht. Diese machen $57 \times 0,02193$ Grm. $= 1,250$ Grm. Zink statt 1,248 Grm.

Ein anderes Stück, welches 1,709 Grm. wog, erforderte 77,8 CC. Dies giebt 1,700 Grm. Zink.

Es ist demnach diese Methode sehr scharf in ihren Resultaten und man kann sie mit Zuverlässigkeit anwenden, weil die einmal eingetretenen Reactionen nicht mehr steigen, und auch nicht wieder verschwinden.

Hat man Galmei, Blende oder sonst ein Zinkerz zu untersuchen, so wäge man 2 oder 3 Grm. ab, löse sie durch Kochen in verdünnter Salpetersäure, verdünne etwas, fälle und löse wieder in Ammoniak. Man filtrirt

in eine 200 oder 300 CC. Flasche, füllt diese bis an die Marke und theilt die Flüssigkeit mit der 100 CC. Flasche oder Pipette in zwei oder drei gleiche Theile, die man einzeln der Probe unterwirft.

2 Grm. gerösteter Galmei von Altenberg bei Aachen zu 200 CC. in ammoniakalischer Lösung verdünnt, erforderte für die Hälfte davon 24,6 CC. Schwefelnatrium. Diese mit 0,02193 multiplicirt geben 0,5394 Grm. = 53,94 Procent Zink.

Schwefelalkalien, Schwefelwasserstoff.

§. 149.

Die löslichen Schwefelmetalle werden sehr leicht und scharf mit einer ammoniakalischen Zinklösung gemessen. Die Operation ist die umgekehrte der Zinkbestimmung, und eine Zinklösung von bekanntem Gehalt ist die Maassflüssigkeit. Um sicher zu sein, dass kein Schwefelwasserstoff entweicht, setzt man noch etwas Aetznatron zu. Man bringt die Schwefelalkalilösung unter die Bürette und lässt so lange Zinklösung zufliessen, bis ein Tropfen alkalischer Bleilösung und daneben ein Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit auf Filtrirpapier gesetzt an der Durchdringungsstelle keine schwarze Linie mehr erzeugen.

Da Schwefelzink gleiche Atome Zink und Schwefel enthält, so zeigt $\frac{1}{10}$ Atom Zink in einer Lösung auch $\frac{1}{10}$ Atom eines einfachen Schwefelalkalimetalles an. Hat man also $\frac{1}{10}$ Atom = 3,253 Grm. Zink erst in Säure, dann in Ammoniak gelöst und zu 1 Litre verdünnt, so zeigt 1 CC. dieser Flüssigkeit

0,0016 Grm. Schwefel,
0,0039 Grm. Schwefelnatrium (SNa),
0,005511 Grm. Schwefelkalium (SK),
0,0034 Grm. Schwefelammonium (SNH_4)

an. Die Methode eignet sich wegen ihrer bequemen Ausführbarkeit besonders zu technischen Bestimmungen, zur Bestimmung der Schwefelalkalien in Pottasche, Soda, Rohlaugen.

Enthält eine Flüssigkeit Schwefelwasserstoff, so wird derselbe durch Zusatz von ätzendem Natron in Schwefelnatrium verwandelt und kann ebenso bestimmt werden.

---

§. 150. Schwefelsäure.

Namen.	Formel.	Atom-gewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Bleilösung = 1 Pc. Substanz.	1 CC. $\frac{N}{10}$ Bleilösung ist gleich
134. Wasserleere Schwefelsäure	SO_3	40	0,4 Gr.	0,004 Gr.
135. Schwefelsäurehydrat . . .	$SO_3 + HO$	49	0,49 „	0,0049 „
136. Schwefelsaures Kali . . .	$SO_3 + KO$	87,11	0,8711 „	0,008711 „
137. Schwefelsaures Natron . .	$SO_3 + NaO$	71	0,71 „	0,0071 „

Zur Bestimmung der Schwefelsäure in Salzen hat Levol*) eine Methode angegeben, die leider nur in Ermangelung einer besseren Beachtung verdient. Er fällt die Schwefelsäure mit einer titrirten Bleilösung, setzt aber der Salzlösung eine kleine Menge Jodkalium zu, welches als Indicator dient. Durch die Bleilösung wird schwefelsaures Bleioxyd und Jodblei gefällt, von denen das letztere durch seine schöne gelbe Farbe erkennbar ist. Es soll nun erst dann Jodblei gefällt werden, wenn alle Schwefelsäure gefällt ist. Allein dies ist die kranke Stelle an dieser Methode. Jodblei und schwefelsaures Alkali zersetzen sich allerdings in schwefelsaures Bleioxyd und Jodalkalimetall, allein sehr langsam.

Setzt man zu einer kalten Lösung eines jodkaliumhaltigen schwefelsauren Salzes einige Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Bleioxyd, so entsteht sogleich eine gelbe Färbung und diese verschwindet häufig nicht in den ersten zehn Minuten. Erwärmt man das Gemenge, so geht die Entfärbung rascher vor sich, indem nun Jodblei gelöst wird, und sich mit dem ebenfalls gelösten schwefelsauren Alkali umsetzt. Alles aber, was die Löslichkeit des Jodbleies vermehrt, ist ein Eingriff in die Function des Indicators, denn gerade die Fällung des Jodbleies soll das Ende der Operation anzeigen. Würde man die Flüssigkeit verdünnen und erhitzen, so würde zwar die Zersetzung augenblicklich vor sich gehen, allein es könnte sich dann kein Jodblei ausscheiden und das Ziel wäre verfehlt.

Wenn man frisch gefälltes Jodblei mit grossen Mengen Glaubersalz schüttelt, so verschwindet die gelbe Farbe des Jodbleies erst nach Stunden vollständig, und eine Auflösung von schwefelsaurem Kali, welche mit

*) *Bulletin de la Société d'encouragement*, Avril 1853, p. 220; Dingler's polyt Journ. Bd. 128, S. 447.

Jodkalium versetzt und durch Bleilösung bis zur bleibend gelben Farbe gebracht war, zeigte filtrirt mit Barytsalzen noch reichlichen Gehalt an Schwefelsäure.

Es ist eine wesentliche Bedingung bei Anwendung von Indicatoren, dass die damit hervorgerufene Erscheinung durch Vermischung mit dem zu bestimmenden Körper augenblicklich wieder verschwinde. Alle guten Methoden haben diese Eigenschaft; so z. B. entfärbt schweflige oder arsenige Säure augenblicklich die bereits gebildete Jodstärke, Chlornatrium das chromsaure Silberoxyd. Bei obiger Methode ist dies nun nicht der Fall, denn umgekehrt wird frisch gefälltes schwefelsaures Bleioxyd mit Jodkalium übergossen gelb, was eine Bildung von Jodblei anzeigt. Da die Zersetzung zwischen Jodblei und schwefelsaurem Salze nicht zu Ende geht, so ist einleuchtend, dass man die Schwefelsäure zu gering bestimmen werde, trotzdem dass ein Theil des Fällungsmittels auf einen ganz fremden Körper, das Jodkalium, verwendet worden ist. Um die Zahlenresultate zu prüfen, wurde eine normale Lösung von salpetersaurem Bleioxyd mit 1 At. oder 165,57 Grm. im Litre angefertigt, und zum Bestimmen eine Lösung von 5 Grm. reinem schwefelsauren Kali zu 500 CC. Jeder CC. enthielt 0,010 Grm. schwefelsaures Kali, und 1 CC. der Bleilösung entsprach $\frac{1}{1000}$ At. oder 0,08711 Grm. schwefelsaurem Kali.

50 CC. schwefelsaure Kalilösung, welche 0,5 Grm. Salz enthielten, wurden kalt mit Jodkalium versetzt und mit der Bleilösung bleibend gelb titrirt. Es wurden 4,2 CC. Bleilösung gebraucht. Dies giebt 0,365862 Grm. schwefelsaures Kali statt 0,5 Grm. Eine Wiederholung gab nur 0,34844 Grm.

50 CC. schwefelsaure Kalilösung stark erhitzt, zeigten das Verschwinden der gelben Farbe recht schön, und es wurden gebraucht.

1) 6 CC. = 0,52266 Grm. $SO_3 + KO$
2) 5,7 „ = 0,49652 „ „ „

Die gelbe Flüssigkeit wurde durch Erhitzen farblos und durch Abkühlen wieder gelb. Indem wir durch Erhitzen die Löslichkeit des Jodbleies förderten, überschritten wir die Grenze der Fällung und erhielten mehr schwefelsaures Kali, als vorhanden war. Man ersieht daraus, dass man durch kalte Fällung zu wenig, durch heisse Fällung zu viel findet, und dass es unmöglich ist, auf diesem Wege ein richtiges Resultat anders als durch einen günstigen Zufall zu erhalten, von dessen Vorhandensein man keine Kenntniss haben kann.

Ungleich günstiger stellt sich die Operation, wenn man das Jodkalium nicht zu dem schwefelsauren Salze bringt, sondern das Ende der Fällung durch eine Betupfung von Jodkaliumpapier ermittelt. Dieser Weg ist von Hrn. Dr. Pappenheim mit Erfolg betreten worden, und ich verdanke die Kenntniss desselben einer brieflichen Mittheilung desselben vom 19. December 1855. Hr. Pappenheim hatte diese Methode, ohne von dem Vorgange Levol's Kenntniss zu haben, gefunden, so wie er auch das Vermischen des Jodkaliums mit dem schwefelsauren Salze

gar nicht erwähnt. Er bemerkt, dass die Fällung von schwefelsauren Salzen und Bleisalzen sich nur langsam absetzt und sehr an den Wänden haftet, so dass die Vollendung der Fällung aus der Beobachtung des neuentstehenden Niederschlages, wie bei der Silberanalyse, nicht möglich ist. Taucht man ein mit Jodkaliumlösung getränktes und getrocknetes Papier in eine sehr verdünnte Bleilösung, so entsteht auf dem Papiere die gelbe Farbe des Jodbleies.

Bringt man von dem Niederschlage des schwefelsauren Bleioxyds etwas auf das Jodkaliumpapier, so färbt sich der Niederschlag ebenfalls gelb. Er empfiehlt deshalb die Betupfung mit Filtration vorzunehmen, wie dies von Liebig bei der Bestimmung der Phosphorsäure durch Eisenchlorid empfohlen worden ist, und bringt das mit Salzsäure extrahirte schwedische Filtrirpapier dazu in Vorschlag, welches vor dem nicht extrahirten den Vorzug haben soll, den gelben Fleck nach der hinteren Seite zu zeigen, während das nicht extrahirte ihn auf der dem Beobachter zugekehrten Seite zeigt, welches deshalb im Ungewissen lässt, ob er nicht von dem schwefelsauren Bleioxyd herrühre. Um den zur Erzeugung des gelben Fleckes nöthigen Ueberschuss der Bleilösung zu ermitteln, wurden Versuche mit reinem Wasser angestellt, und es fand sich, dass für 50 CC. Flüssigkeit 1,1 CC. Zehntel-Bleilösung hinreichend ist, den gelben Fleck zu erzeugen. Bei meinen Versuchen habe ich genau dasselbe Zahlenverhältniss gefunden. Nach diesen Vorgängen wird also die Operation in der folgenden Art ausgeführt.

Man stellt sich die Zehntel-Bleilösung aus salpetersaurem Bleioxyd dar, welches man zerreibt, scharf trocknet und dann abwägt. 1 At. salpetersaures Bleioxyd wiegt 165,57; es werden also 16,57 Grm. abgewogen und in destillirtem Wasser zu 1 Litre gelöst. Jeder CC. stellt $\frac{1}{10000}$ At. Schwefelsäure oder eines schwefelsauren Salzes vor. Die zu messenden Flüssigkeiten dürfen nicht stark sauer sein. Levol empfahl, sie mit kohlensaurer Magnesia abzustumpfen. Alsdann hat man eine Filtration nothwendig. Einfacher ist es, sie mit reinem kohlensauren Natron abzustumpfen, und sich des Betupfens von Lackmuspapier zur Erkennung der Neutralität zu bedienen.

Das Jodkaliumpapier wird aus Schreibpapier dargestellt. Man wird aber nicht leicht eine weisse Sorte desselben finden, die nicht mit Stärke appretirt ist. Solches Papier wird beim Trocknen mit Jodkaliumlösung violett oder blau. Man vermeidet dies, wenn man der Jodkaliumlösung etwas unterschwefligsaures Natron zusetzt, ehe man sie aufstreicht. Man lässt die Jodkaliumlösung vollkommen eintrocknen. Hierdurch wird eine grosse Empfindlichkeit der Reaction bewirkt, indem jetzt das Wasser, worin das Jodkalium gelöst war, entfernt ist, und das Jodblei sich eher niederschlagen muss. Schreibpapier ist empfindlicher als Filtrirpapier, bei letzterem entsteht der Jodbleiniederschlag in der Papierfaser und ist zum Theil umhüllt. Das schwefelsaure Bleioxyd setzt sich langsam vollständig ab, aber sehr rasch zum grössten Theil, so dass nur eine dünne

Haut auf der Oberfläche schwimmt. Man lasse deshalb nach dem Umschütteln einige Augenblicke stehen und nehme mit einem Glasstabe aus einer Thermometerröhre einen Tropfen von der Oberfläche weg und bringe ihn auf das Jodkaliumpapier. Wenn die Reaction noch nicht eintritt, lasse man die Bleilösung mit halben CC. einfliessen und prüfe jedesmal, bis der gelbe Fleck eintritt. Von der ganzen Menge der Flüssigkeit in dem Mischglase nehme man 2 Procente und ziehe sie von den gebrauchten CC. der Bleilösung ab. Den Rest berechne man auf die schwefelsaure Verbindung.

20 CC. der Lösung von schwefelsaurem Kali, welche 0,2 Grm. Salz enthielten, erforderten 24,6 CC. Zehntel-Bleilösung zur Erzeugung des Jodbleifleckes. Die ganze Flüssigkeit betrug 44,6 CC., davon ist 1 Proc. 0,446 CC., also 2 Proc. = 0,892 CC. Diese von 24,6 CC. abgezogen lassen 23,708 CC. Bleilösung übrig, und diese mit 0,008711 multiplicirt, geben 0,2065 Grm. schwefelsaures Kali statt 0,2 Grm.

30 CC. der Lösung des schwefelsauren Kalis erhielten 35,4 CC. Bleilösung. Die ganze Flüssigkeit betrug 65,4 CC., davon 1 Proc. = 0,654 und 2 Proc. = 1,3 CC., diese von 35,4 abgezogen, lassen 34,1 CC. = 0,297 Grm. schwefelsaurem Kali statt 0,300 Grm.

3 Grm. krystallisirtes Bittersalz erhielten 251 CC. Zehntel-Bleilösung. Die ganze Flüssigkeit betrug 290 CC.; davon sind 2 Proc. = 5,8 CC. Diese von 251 CC. abgezogen, lassen 245,2 CC. übrig. Diese mit 0,004 multiplicirt, geben 0,9808 Grm. Schwefelsäure = 32,69 Proc. Die Formel verlangt 32,52 Proc.

Als die Flüssigkeit schon sehr weit gefällt war, bemerkte man durch Zusatz von Bleilösung keine fernere Trübung, und dennoch entstand durch Betupfung mit Jodkaliumpapier keine gelbe Färbung. Es wurde deshalb die Fällung so weit fortgesetzt, bis der gelbe Flecken auf Jodkaliumpapier entstand, obgleich keine sichtbare Trübung auch in der klar abgesetzten Flüssigkeit mehr entstand.

Die Methode macht keine Ansprüche auf analytische Genauigkeit, ist aber für alle technische Zwecke hinreichend scharf. Sie hat gegen sich, dass sie zu einer Tüpfelanalyse führt.

§. 151.

Bleioxyd.

a) Mit schwefelsaurem Kali.

Namen.	Formel.	Atom-gewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. 1/10 schwefels. Kalilösung = 1 Pc. Substanz.	1 CC. zehntel-schwefel-saure Kalilösung ist gleich
138. Blei.	Pb	103,57	1,036 Grm.	0,010357 Gr.
139. Bleioxyd . .	PbO	111,57	1,116 „	0,011157 „

Das Bleioxyd kann aus seinen Lösungen durch eine titrirte Lösung von schwefelsaurem Kali gefällt werden, und das Ende der Operation durch Betupfen von Jodkaliumpapier gefunden werden. Es ist die umgekehrte Operation von der eben beschriebenen Schwefelsäurebestimmung.

Am besten eignet sich zur Fällung eine Zehntel-Lösung von schwefelsaurem Kali, also 8,711 Grm. Salz zum Litre gelöst. Das schwefelsaure Kali ist sehr leicht in vollkommener Reinheit zu haben; es hat ein grösseres Atomgewicht als das schwefelsaure Natron, und enthält im krystallisirten Zustande kein Krystallwasser. Man zerreibt es in einem Porzellanmörser zu einem ziemlich feinen Pulver, erhitzt dieses in einer Porzellanschale bis es nicht mehr knistert, wägt die richtige Menge ab und löst sie in destillirtem Wasser. Zur Betupfung dient ein mit Jodkalium und etwas unterschwefligsaurem Natron bestrichenes und getrocknetes weisses Schreibpapier. Die schwefelsaure Kalilösung wird so lange zugesetzt, bis ein mit dem Glasstabe herausgenommener kleiner Tropfen auf dem Jodkaliumpapier keinen gelben Flecken mehr erzeugt. Man lasse jedesmal etwas absetzen, damit man nichts von dem Niederschlage des schwefelsauren Bleioxyds auf das Jodkaliumpapier bringe, weil sich dies ebenfalls in Jodblei umsetzt.

Wenn sich Zehntel-Bleilösung und zehntelschwefelsaure Kalilösung zu gleichen Volumen zersetzen, so gäbe die Methode richtige Resultate. Bei einer Prüfung dieses Verhaltens erforderten:

Zehntel-Bleilösung.	Zehntelschwefelsaure Kalilösung.
1) 25 CC.	24,6 CC.
2) 25 „	24,6 „
3) 50 „	49,4 „

Es kommen also die Resultate den Voraussetzungen einer aufgehenden Zersetzung sehr nahe. Dass man weniger von dem schwefelsauren Kali gebraucht, scheint anzudeuten, dass sich etwas salpetersaures Bleioxyd mit dem Niederschlage zu Boden begebe. Die Methode hat für

hüttenmännische Zwecke den Vortheil, das Blei aus allen Lösungen heraus allein bestimmen zu können, da keines der anderen mit ihm vorkommenden Metalle durch Schwefelsäure niedergeschlagen wird. Es wird meistens von selbst in saurer salpetersaurer Lösung erhalten. Es ist wesentlich, die freie Säure möglichst abzustumpfen, da das schwefelsaure Bleioxyd in verdünnter Salpetersäure sehr löslich ist. Dies ist auch die schwache Stelle der Methode. Eine saure Bleilösung kann man gar nicht ausfällen.

b) Mit Schwefelnatrium.

Flores Domonte hat die Fällung des Bleies durch Schwefelnatrium empfohlen, aber keine Belege über die Richtigkeit der Methode gegeben. Bei Prüfung der Methode zeigte sich, dass bei vollständigem Ausfällen des Bleies noch ein Theil Schwefelnatrium mit dem Blei niedergerissen wird. Wenn die Flüssigkeit bereits mit Nitroprussidnatrium die bekannte Reaction gegeben hat, so verschwindet sie nach einiger Zeit wieder und man kann neue Fällungen mit Schwefelnatrium hervorbringen, wodurch Zahlen ohne alle Uebereinstimmung erhalten werden. Die Methode führt durchaus zu keinem brauchbaren Resultat.

c) Mit neutralem chromsauren Kali.

Das chromsaure Bleioxyd ist ein sehr unlöslicher Körper und der neu gebildete Niederschlag in einer klaren Flüssigkeit sehr sichtbar. Löst man $\frac{1}{10}$ At. neutrales chromsaures Kali oder 9,735 Grm. zu einem Litre, so sollte jeder CC. $= \frac{1}{10000}$ At. Blei sein. Man erhitzt die Bleilösung, welche nicht zuviel freie Salpetersäure enthalten darf, die man durch essigsaures Natron in Essigsäure umsetzt, bis zum Kochen, setzt die Chromlösung zu bis man keine Fällung mehr erkennen kann. Man muss jetzt abklären lassen durch Warmstellen, was allerdings nicht sehr rasch geschieht. Der Anfangs hellgelbe Niederschlag ballt sich grösstentheils zu festen orangegelben Flocken zusammen, aber immer ist ein Theil aufgeschlemmt, der sich langsamer absetzt. Man kann sich auch eines kleinen Filtrums aus gut durchlassendem Papiere bedienen, und den Punkt zu erfassen suchen, wo keine Fällung mehr stattfindet. Die Zahlen sind nur annähernd übereinstimmend.

Man könnte sich wohl auch des phosphorsauren Natrons zur Fällung des Bleioxyds aus einer essigsauren Lösung bedienen. Alle diese Fällungen haben das Unangenehme, dass die Enderscheinung gerade dann am schwächsten ist, wenn es sich um die Entscheidung handelt, und nur durch Uebung und Ausdauer kann man zu erträglichen Resultaten gelangen.

§. 152. Jodkalium.

Namen.	Formel.	Atom-gewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Sublimatlös. = 1 Pc. Substanz.	1 CC. Sublimatlöung ist gleich
140. 2 At. Jod . .	2 J	254	2,54	0,0254 Gr.
141. 2 At. Jodkalium	2 K J	332,22	3,322	0,033222 „

1 At. Jodkalium (166,11) und 1 At. Quecksilberchlorid (135,46) setzen sich, wenn die Lösungen zusammenkommen, in Chlorkalium und rothes Quecksilberjodid um. So lange noch freies Jodkalium vorhanden ist, löst dieses das gefällte Quecksilberjodid zu einer farblosen, leicht löslichen Verbindung, Kalium-Quecksilberjodid (Ka J + Hg J), auf. Jeder Ueberschuss von Quecksilberchlorid erzeugt einen anfänglich gelben, nachher lebhaft rothen, krystallinischen Niederschlag von Quecksilberjodid. Ist das Jodkalium nicht völlig rein, so tritt diese Fällung früher ein, als bei einem reinen Salze, und es ist die zugesetzte Menge Quecksilberchlorid, welche nothwendig war, die erste Spur von bleibender Fällung zu erzeugen, das Maass des vorhandenen Jodkaliums.

Die Maassflüssigkeit ist zehntelnormal und enthält $^1/_{10}$ At. Quecksilberchlorid oder Sublimat. Man hat demnach 13,546 Grm. Quecksilberchlorid, welcher Körper sehr leicht in der grössten Reinheit zu haben ist, zu 1 Litre zu lösen. Man wägt das Quecksilberchlorid im gepulverten Zustande ab, löst es durch Kochen in einer kleineren Kochflasche auf und bringt die klare Lösung jedesmal in die Litreflasche, bis alles Salz vollkommen klar gelöst ist. Bei dieser Analyse wird, genau wie bei der Liebig'schen Cyanbestimmung, nur die Hälfte des Jodkaliums zersetzt, man hat also die doppelte Menge in Anrechnung zu bringen. 1 At. Quecksilberchlorid bis zur bleibenden Fällung durch Jodkalium zersetzt, zeigt 2 At. Jodkalium an, und da unsere Lösung zehntelnormal ist, so entspricht jeder CC. $\frac{2}{10000}$ At. Jod oder Jodkalium, wie dies in der Rubrik dieses Capitels angenommen ist. Wägt man die in der vierten Colonne angegebene Menge Substanz ab, so geben die CC. der Sublimatlösung ohne Weiteres den Procentgehalt der in der ersten Colonne genannten Körper an. Man löst die Substanz in nicht zu vielem Wasser, bringt die Sublimatlösung in die Quetschhahnbürette und lässt unter beständigem Umschütteln die Sublimatlösung einfliessen, bis der Niederschlag nicht mehr verschwindet. Man stellt das Glas auf Porzellan oder weisses Papier, um den Farbenwechsel deutlicher zu sehen. Diese Methode hat den Vorzug vor der Silbermethode, dass nur die Jodmetalle von derselben

angezeigt werden, welche meistens den werthvolleren Bestandtheil technischer und pharmaceutischer Präparate ausmachen. Von Silberlösung wird auch Chlor gefällt. Ein reines Jodkalium zeigte reichlich 99 Proc. Die Methode steht der Liebig'schen Bestimmung des Cyans dadurch etwas nach, dass das Cyansilber als ein amorpher feinpulveriger Körper weit löslicher im Cyankalium ist, als das krystallinische Quecksilberjodid im Jodkalium. Die anfänglich gebliebene Trübung klärt sich häufig nach längerem Stehen wieder auf.

Erwärmt darf die Lösung nicht werden, da das Jodquecksilber in der Wärme in Chlorkalium und den meisten Ammoniaksalzen, selbst in reinem Wasser etwas löslich ist.

Bei einer Wiederholung und Prüfung der Methode fanden sich die Beobachtungen von Otto vollkommen bestätigt. Der sich anfangs bildende Niederschlag ist weiss, wahrscheinlich Quecksilberjodid mit Sublimat umhüllt, er wird dann gelb und verschwindet beim Umrütteln sehr rasch. Die Flüssigkeit erhält aber zu früh einen rothen Schimmer, welcher gegen einen weissen Hintergrund, aber nicht im durchscheinenden Tageslicht zu sehen ist.

Bei Anwendung von 0,5 Grm. Jodkalium wurde die erste bleibende rothe Fällung bei 14,3 CC. Zehntelsublimatlösung bemerkt. Dies giebt 0,4747 Grm. Jodkalium statt 0,500 Grm., also keine 95 Proc. des angewendeten Jodkaliums. Da man beim Eintröpfeln der Sublimatlösung immer eine lichte Färbung des Niederschlages bemerkt, so lange noch neues Quecksilberjodid gebildet wird, so versuchte ich, ob man nicht die vollständige Fällung statt der halben ausführen könnte. Bei zwei Versuchen mit 0,5 Grm. Jodkalium wurde bei 28 CC. Zehntelsublimatlösung keine weitere Trübung mehr wahrgenommen. Es hätte dies aber eigentlich erst bei 30,2 CC. stattfinden dürfen. Es ist demnach das Resultat nicht genauer, als jenes mit der halben Fällung.

Phosphorsäure.

a) Mit Eisenoxydsalzen, nach Liebig.

§. 153. Die von Liebig angegebene Bestimmung der Phosphorsäure beruht auf der Zersetzung des essigsauren Eisenoxyds durch phosphorsaure Salze, die in Essigsäure löslich sind. Die Art der Zersetzung haben wir schon im Abschnitt Chamäleon betrachtet und gefunden, dass die Zusammensetzung des phosphorsauren Eisenoxyds keine so feste und regelmässige ist, dass man die Bestimmung des Eisenoxyds zugleich als eine Bestimmung der Phosphorsäure ansehen könnte. Wir gehen deshalb hier auf die ursprüngliche Form der Methode, wie sie von Liebig gegeben wurde,

zurück. Dieselbe wurde von Breed *) zu einer Reihe von Phosphorsäurebestimmungen im Harne benutzt.

Die phosphorsaure Verbindung muss in einer Flüssigkeit enthalten sein, welche keine andere freie Säure als Essigsäure enthält. Dies ist bei phosphorsauren Alkalien, Kalk und Baryt und einigen Metalloxyden möglich, dagegen nicht bei phosphorsaurem Eisenoxyd, Thonerde, Bleioxyd. In den meisten Fällen hat man mit phosphorsaurem Kalke zu thun, der in Salzsäure löslich ist, und durch Zusatz von essigsaurem Natron in die essigsaure Lösung übergeht.

Zum Niederschlagen der Phosphorsäure bedient man sich einer neutralen Eisenoxydflüssigkeit, wozu das krystallisirte Eisenchlorid und der Eisenoxyd-Ammoniakalaun anwendbar ist. Da mit dieser Flüssigkeit nur Phosphorsäure bestimmt wird, so giebt man ihr gerne eine empirische Stärke, so dass 1 CC. davon im Stande ist 0,010 Grm. Phosphorsäure niederzuschlagen.

Liebig schreibt vor 15,556 Grm. Eisen in Salzsäure mit Zusatz von Salpetersäure zu lösen, im Wasserbade zur Trockne abzudampfen, um den Ueberschuss der Säure zu beseitigen, und dann die zurückbleibende Masse zu 2000 CC. aufzulösen.

Der Eisenoxyd-Ammoniakalaun, Atom = 482, fällt in gleicher Art 1 At. oder 71,36 Phosphorsäure; es gehören also $\frac{10 \times 482}{71,36} = 67,545$ Grm. dazu, um 10 Grm. Phosphorsäure zu fällen. Man löse 67,545 Grm. Eisenoxyd-Ammoniakalaun kalt zu 1000 CC., um eine gleichstarke Flüssigkeit zu haben. Diese Flüssigkeiten kommen in die Bürette, und man lässt davon in die essigsaure Auflösung der Phosphorsäure fallen, indem man von Zeit zu Zeit einen Probeversuch in der folgenden Art macht. Sobald ein Ueberschuss der Eisenoxydlösung vorhanden ist, giebt die Flüssigkeit mit Blutlaugensalz eine blaue Färbung von Berlinerblau. Das phosphorsaure Eisenoxyd thut dies ebenfalls, es kann also die Erscheinung nicht in der Flüssigkeit selbst, sondern ausserhalb derselben hervorgerufen werden. Man giesse auf einen weissen Porzellanteller einige Tropfen Blutlaugensalzlösung und lege ein Stückchen Filtrirpapier hinein, dass es sich von unten voll sauge. Auf dieses Papier halte man ein Streifchen desselben Filtrirpapiers und tupfe von oben mit einem Glasstabe einen Tropfen der Flüssigkeit darauf ab, wobei man etwas fest aufdrückt. Man hebt das obere Streifchen wieder ab und beobachtet, ob auf dem unteren Papiere sich ein blauer Fleck gebildet hat. Sobald derselbe einmal erschienen ist, muss der Versuch als vollendet angesehen werden, wenn die Reaction auch nachher wieder verschwindet. Es ist diese Operation eine Betupfung mit Filtration, um die Wirkung des Reagenzes auf die Flüssigkeit allein zu beobachten. In einem andern Falle haben wir diese Arbeit durch Nebeneinandersetzen der beiden Tropfen bewirkt. Dies

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 78, S. 150.

lässt sich im vorliegenden Falle nicht ebensogut thun, weil das essigsaure Eisenoxyd schon durch die blosse Berührung mit der Papierfaser etwas zersetzt wird. Alle Oxyde von der Zusammensetzung R_2O_3 sind schwache Oxyde, die in schwachen Säuren gelöst sich auf poröse Körper niederschlagen und deshalb auch Beizmittel genannt werden, weil sie die Gewebe zur Aufnahme eines Farbestoffes vorbereiten oder beizen. Bekannt ist die Wirkung der essigsauren Thonerde. Setzt man in vorliegendem Falle die Tropfen neben einander, so hat die eisenhaltige Flüssigkeit eine grosse Strecke Papier zu durchdringen, während sie beim Aufsetzen nur eine einfache Papierdicke durchläuft. Die Flüssigkeit, woraus die Phosphorsäure bestimmt wird, muss immer etwas essigsaures Natron und viel freie Essigsäure enthalten. Da ein neutrales phosphorsaures Alkali durch Zersetzung mit neutralen Eisenoxydsalzen sauer wird, so löst sich in der ausgeschiedenen Mineralsäure etwas phosphorsaures Eisenoxyd auf, und die Reaction tritt zu frühe ein. Die Gegenwart von essigsaurem Natron verhindert dies, weil die freie Mineralsäure davon aufgenommen und Essigsäure in Freiheit gesetzt wird.

Um die Richtigkeit der Bestimmung zu prüfen, bedient man sich einer titrirten Flüssigkeit von phosphorsaurem Natron, die man der Eisenlösung gleich stark macht. Da 358,36 phosphorsaures Natron 71,36 Phosphorsäure enthalten, so kommen auf 10 Grm. Phosphorsäure 50,218 Grm. krystallisirtes phosphorsaures Natron, welche zu 1 Litre gelöst werden. Von dieser Flüssigkeit pipettirt man 20 bis 30 CC. in ein Becherglas, setzt essigsaures Natron und Essigsäure zu, und vollendet die Bestimmung in der beschriebenen Art. Man erhält dadurch ein Maass der Zuverlässigkeit der Bestimmungen. Wenn die verdünnte überschüssige Eisenoxydlösung längere Zeit mit dem Niederschlage in Berührung bleibt, so reisst letzterer noch mehr Eisenoxyd an sich, und seine Zusammensetzung ändert sich. Aus diesem Grunde ist angenommen worden, dass wenn bei genügendem Umschwenken die Reaction auf Eisenoxyd einmal erschienen ist, damit der Versuch als beendigt anzusehen sei. Wollte man so lange Eisenlösung zusetzen, bis die Reaction stehen bliebe, so würde dies ebensowohl lange Zeit dauern, als auch entschieden eine zu grosse Zahl geben.

Dagegen lässt sich noch eine Correction der Verdünnung anbringen, die man ein- für allemal ermittelt. Wenn in einem einzelnen Tropfen der gefällten Flüssigkeit so viel Eisenoxyd im Ueberschusse ist, dass eine Wirkung auf das Blutlaugensalz sichtbar sein soll, so muss in der ganzen Flüssigkeit schon eine merkbare Menge desselben vorhanden sein. Um dies zu prüfen, nehme man 50 CC. reines Wasser, setze etwas essigsaures Natron und Essigsäure zu, und lasse die Eisenalaunflüssigkeit hinzutropfen, während man nach einigen Tropfen immer den Betupfungsversuch mit Filtration ausführt. Sobald die blaue Farbe eintritt, liest man die Menge der Eisenlösung an der Bürette ab. Diese Menge ist nothwendig, um die Reaction hervorzubringen, und geht an der chemischen

Wirkung ab. Man zieht die verbrauchte Menge für je 50 CC. Flüssigkeit dem Versuche ab.

b) Mit Uranoxydsalzen, nach Pincus.

Diese Methode ist von Dr. Pincus*) in Insterburg ermittelt worden. Zur Gewichtsanalyse ist die Fällung der Phosphorsäure durch Uransalze bereits von Knop angewandt worden. Sie hat mit der eben beschriebenen Bestimmung mit Eisenoxydsalzen grosse Aehnlichkeit, dabei aber einige entschiedene Vorzüge.

Wenn essigsaure Uranoxydlösung mit einer dreibasische Phosphorsäure enthaltenden Lösung in Berührung kommt, die keine freie Säure als Essigsäure enthält, so entsteht eine constante, in Essigsäure unlösliche Verbindung, die nach der Formel $2(Ur_2O_3) + PO_5$ zusammengesetzt ist, und ganz in Uebereinstimmung mit dem angenommenen Atomgewicht des Uranoxyds $= 59{,}4$, nach dem Glühen in 100 Thln. nahezu 20 Thle. Phosphorsäure und 80 Thle. Uranoxyd enthält, und es wird dabei die letzte Spur Phosphorsäure als diese Verbindung ausgefällt. Bei Gegenwart von Ammoniaksalzen geht noch Ammon in den Niederschlag über, die der phosphorsauren Ammoniak-Bittererde entsprechende Verbindung bildend, ohne jedoch im Resultate etwas zu ändern. Man setzt zweckgemäss immer etwas Ammoniak- oder Salmiaklösung hinzu. Es kam nun darauf an, durch ein sichtbares Zeichen das Ende der Fällung erkennbar zu machen. Ein solches ist in der Reaction mit Blutlaugensalzlösung von Pincus gefunden worden. Durch eine selbst sehr verdünnte Lösung von Blutlaugensalz entsteht ein brauner Niederschlag, der bei beiderseitiger Verdünnung noch rothbraun erscheint. Setzt man zu der Lösung von phosphorsaurem Natron Essigsäure und essigsaure Uranoxydlösung, so entsteht der oben erwähnte Niederschlag, welcher eine leicht eigelbe Farbe hat. Sobald ein kleiner Ueberschuss von Uranoxydsalz in Lösung ist, giebt die Flüssigkeit mit Blutlaugensalz die erwähnte braunrothe Färbung.

Hierbei zeigt sich nun der wesentliche Vorzug, dass man keine Filtration nothwendig hat, denn der ausgewaschene Niederschlag von phosphorsaurem Uranoxyd wird von Blutlaugensalz nicht verändert, wie dies beim phosphorsauren Eisenoxyd allerdings der Fall ist. Man hat also nur die zwei Tropfen auf einem Porzellanteller so neben einander zu setzen, dass sie in einander laufen, wo dann in der Mitte der bräunliche Niederschlag entsteht.

Zur Titrestellung bedient man sich einer titrirten Lösung von phosphorsaurem Natron, welche im CC. 0,010 Grm. Phosphorsäure enthält und die aus 50,218 Grm. krystallisirten phosphorsauren Natrons durch Lösen zu 1 Litre hergestellt wird. Zur Vorsicht setzt man immer etwas essigsaures Natron hinzu. Von dieser Flüssigkeit pipettirt man keine zu

*) Journ. f. prakt. Chemie Bd. 76, S. 2.

kleine Menge, etwa 50 CC., in ein Becherglas und lässt die Uranlösung hinzufliessen bis die Erscheinung eintritt.

In einem besondern Falle wurden zu 50 CC. der phosphorsauren Natronlösung 27,1 CC. Uranlösung verwendet. Verdünnt man 271 CC. der Uranlösung zu 500 CC., so ist die Flüssigkeit der phosphorsauren Natronlösung an Werth gleich, was der Gleichheit aller Verhältnisse wegen immer vorzuziehen ist. Die Methode ist sehr schön, und giebt übereinstimmende Resultate.

Die Darstellung der Uranoxydlösung hat keine Schwierigkeit. Man bedient sich dazu am besten des käuflichen gelben Uranoxyds, was wenigstens oxydulfrei sein soll. Dies kann man durch Chamäleon leicht ermitteln. Die Essigsäure muss rein sein und frei von brenzlichen Stoffen, welche leicht Uranoxyd zu Oxydul reduciren. Man erhitzt das Uranoxyd mit der Essigsäure bis zur Lösung, filtrirt, bestimmt die Stärke der rohen Lösung und verdünnt sie dann, wie oben gezeigt wurde, zur Stärke der empirischen Phosphorsäurelösung. Um das Uranoxyd aus diesen Bestimmungen wieder zu gewinnen, sammelt man alle Niederschläge in einem mit einer Aufschrift versehenen Glase, setzt noch etwas phosphorsaures Natron zu, und wäscht zuletzt aus. Den Niederschlag trocknet man und mischt ihn mit der aus Natronweinstein gebrannten Kohle und glüht ihn lebhaft in einem Porzellan- oder irdenen Tiegel, der allenfalls mit Kreide ausgestrichen ist. Das Uranoxyd wird zu Oxydul reducirt, und die Phosphorsäure lässt sich vollständig mit Wasser ausziehen, ohne dass eine Spur Uranoxydul folgt. Die kohlige Masse behandelt man mit erwärmter Salpetersäure, wodurch wieder Uranoxyd entsteht. Man dampft das salpetersaure Uranoxyd zur Trockne ab, und löst es mit essigsaurem Natron und Essigsäure wieder auf. Wenn man es mit Alkalien fällt, so gehen diese mit in den Niederschlag, was für den vorliegenden Zweck allerdings nichts schadet.

c) Mit Bleisalzen, vom Verfasser.

1 CC. $^{3}/_{10}$ Bleilösung = 0,007136 Grm. PO_5,
1 „ „ „ = 0,015536 „ $PO_5 + 3CaO$.

Das dreibasisch phosphorsaure Bleioxyd wurde in der ersten Auflage (II, S. 116) zur Bestimmung der Phosphorsäure mit halber Empfehlung vorgeschlagen. Bei dem wirklich vorhandenen Bedürfniss, eine wohlfeile und sichere Bestimmung der Phosphorsäure zu besitzen, wurden die Bleisalze noch einmal mit grosser Sorgfalt auf ihre Brauchbarkeit zu diesem Zwecke untersucht. Demnach wurden zunächst die Eigenschaften des dreibasisch phosphorsauren Bleioxyds genauer geprüft.

Es wurde dieses Salz, wie bei der Bestimmung, aus dem gewöhnlichen phosphorsauren Natron mit salpetersaurem Bleioxyd niedergeschlagen, ausgewaschen und dann geprüft.

Phosphorsaures Bleioxyd mit destillirtem Wasser kalt behandelt und

filtrirt, gab eine Flüssigkeit, welche weder von Schwefelwasserstoffwasser, noch Schwefelnatrium, noch neutralem chromsauren Kali im geringsten afficirt wurde. Es ist also in Wasser so gut wie unlöslich; ebenso in kochendem Wasser, wenn die ersten Portionen abfiltrirt waren.

Phosphorsaures Bleioxyd mit essigsaurem Natron gekocht, und ebenso mit salpetersaurem Natron gekocht, gab Filtrate, in denen durch Schwefelnatrium und durch chromsaures Kali nur kleine Spuren von Blei angezeigt wurden. Es bildet also mit diesen Salzen keine Doppelsalze, in denen es eine grössere Löslichkeit hatte.

In kochender Essigsäure ist es dagegen etwas löslich. In den Filtraten bringen Schwefelnatrium einen schwarzen, chromsaures Kali einen gelben Niederschlag hervor, und gleichzeitig geben phosphorsaures Natron und salpetersaures Bleioxyd Niederschläge. Durch Abstumpfung der Essigsäure fällt phosphorsaures Bleioxyd nieder.

In sehr verdünnter Salpetersäure ist das phosphorsaure Bleioxyd bekanntlich merkbar löslich, und die Filtrate geben ebenfalls Reactionen auf Blei und Phosphorsäure. Demnach wäre die hier unvermeidliche Essigsäure der einzige Körper, der eine Störung in die Anwendung der Methode bringen könnte.

Um über die Zusammensetzung des Niederschlages Gewissheit zu erhalten, wurden analytische Versuche gemacht.

3,3425 Grm. krystallisirtes phosphorsaures Natron geben geglühtes phosphorsaures Bleioxyd 3,788 Grm. Nach den Atomgewichten ist

$$358,36 : 406,07 = 3,3425 : 3,788.$$

Ebenso geben 1,075 Grm. krystallisirtes phosphorsaures Natron 1,2202 Grm. geglühtes phosphorsaures Bleioxyd. Die Rechnung verlangt 1,218 Grm. Es ist demnach der Niederschlag dreibasisch phosphorsaures Bleioxyd.

Von Flüssigkeiten gebrauchen wir eine zehntel-phosphorsaure Natronlösung mit 35,836 Grm. des Salzes zu 1 Litre und eine $\frac{3}{10}$ Bleilösung, wozu wir der Sicherheit der Zusammensetzung wegen $\frac{3}{10}$ At. salpetersaures Bleioxyd oder, nach dem Atomgewicht 165,57, dreimal 16,557 = 49,671 Grm. Bleisalpeter zu 1 Litre auflösen. Diese beiden Flüssigkeiten sind nach ihrer Zusammensetzung gleichwerthig, weil 1 At. Phosphorsäure 3 At. Bleioxyd aufnimmt.

Man bringt die phosphorsäurehaltige Flüssigkeit in eine Stöpselflasche von ungefähr 300 CC. Inhalt, verdünnt bis etwa 200 CC. mit etwas warmem (35 bis 40° C.) Wasser, setzt essigsaures Natron zu und lässt die $\frac{3}{10}$ Bleilösung einfliessen. So lange man noch deutliche Fällung bemerkt, fährt man mit Zugiessen fort, und sobald es zweifelhaft wird, schüttelt man um, und stellt die Flasche zum Absetzen hin. Wenn sich eine Schichte klarer Flüssigkeit gesondert hat, giesst man eine kleine Menge in ein Uhrglas oder eine Probirröhre ab, und setzt einige Tropfen Bleilösung zu, und wenn noch ein Niederschlag entsteht, giesst man die Probe in die Flasche zurück und fährt mit Zusetzen fort, bis kein Nieder-

schlag mehr sichtbar wird. Es ist nun noch die Probe zu machen, ob ein Zusatz von essigsaurem Natron in der klaren Flüssigkeit einen Niederschlag erzeugt. Sobald dies stattfindet, war Salpetersäure in Freiheit gesetzt, die von dem Niederschlag etwas gelöst hielt. Durch essigsaures Natron oder durch einzelne Tropfen von kohlensaurem Natron wird die Salpetersäure gebunden, und der Versuch kann beendigt werden.

Es ist aber auch möglich, dass die Fällung schon ganz geschehen war. Wenn nach Zusatz von essigsaurem Natron und Abklärung durch Bleilösung kein Niederschlag mehr entsteht, so ist der letzte Fall zu befürchten. Man lässt abklären und versucht, ob mit zehntel-phosphorsaurem Natron ein Niederschlag entsteht, und wenn dies der Fall ist, setzt man aus einer Pipette 1 CC. zehntel-phosphorsaures Natron hinzu, schüttelt um und geht nun mit Vorsicht bis zu Ende der Fällung. Den 1 CC. phosphorsaures Natron zieht man vom Resultate ab. Die Methode hat Aehnlichkeit mit der Silberfällung durch Kochsalz und hat auch einen ähnlichen neutralen Punkt in Bezug auf die Essigsäure, dagegen nicht in Bezug auf das essigsaure oder salpetersaure Natron. Die vollständige Fällung durch Bleilösung und rückwärts durch phosphorsaures Natron liegen um so weiter auseinander, je mehr freie Essigsäure vorhanden und je wärmer die Flüssigkeit ist. Es würde jedoch zu zeitraubend sein, diesen neutralen Punkt durch Versuche zu ermitteln, da sich die trübe Flüssigkeit nicht so vollständig klärt, wie die Chlorsilberflüssigkeit. Meistens schwimmen einige Flocken des phosphorsauren Bleioxyds an der Oberfläche, die durch leichtes Bewegen sich etwas senken, und dadurch den Anschein geben, als wäre eine neue Fällung geschehen. Es ist darum zweckmässig, die jedesmalige Zusatzprobe, wenn die Flüssigkeit nicht ganz klar ist, in einem Uhrglase zu machen, welches man auf schwarzes Papier stellt. Man kann darin sehr leicht erkennen, ob ein neuer Niederschlag entsteht. Die Operation lässt sich wegen des Abklärens nicht in einem Zuge beendigen, und man muss ab und zu die Fällung vollenden.

50 CC. zehntel-phosphorsaures Natron erforderten zur vollständigen Fällung 50,1 CC. $\frac{3}{10}$ Bleilösung.

1 Grm. trockner dreibasisch phosphorsaurer Kalk wurde in wenig Salpetersäure gelöst, mit Wasser verdünnt, und dann essigsaures Natron zugesetzt und mit $\frac{3}{10}$ Bleilösung ausgefällt. Es wurden 64,3 CC. verbraucht. Diese mit 0,015536 multiplicirt geben 0,998 Grm. phosphorsauren Kalk.

Zu einer gleichen Menge phosphorsauren Kalkes wurden 64,4 CC. Bleilösung verbraucht. Dies giebt 1,00052 Grm. phosphorsauren Kalk.

Bei dieser Bestimmungsmethode der Phosphorsäure ist es nothwendig, dass die Lösung wegen des Bleisalzes frei von Salzsäure und Schwefelsäure sei. Dies muss durch die vorbereitenden Arbeiten erreicht werden. Am zweckmässigsten fällt man die Phosphorsäure unter Zusatz von salpetersaurem Kalk mit Ammoniak als dreibasisch-phosphorsauren Kalk, aus dem man durch Auswaschen diese Säuren entfernen kann. Den

phosphorsauren Kalk spritzt man vom Filtrum herunter und zieht das Filtrum mit wenig Salpetersäure aus, und lässt die Flüssigkeit zu dem phosphorsauren Kalk laufen. Man setzt nun behutsam so viel Salpetersäure zu, bis der phosphorsaure Kalk gelöst ist, verdünnt, setzt dann eine genügende Menge essigsaures Natron zu und nimmt dann die Fällung vor.

2 Grm. sogenanntes Superphosphat, mit Schwefelsäure behandelte Knochenasche, wurden in Salpetersäure gelöst, etwas salpetersaurer Kalk zugesetzt und mit Ammoniak gefällt. Der geglühte Niederschlag wog 0,83 Grm. = 41,5 Proc. phosphorsaurer Kalk.

2 Grm. desselben Körpers ebenso behandelt, und der phosphorsaure Kalk mit Blei- gemessen, erforderten 54,2 CC. $^3/_{10}$ Bleilösung = 0,842 Grm. = 42,1 Proc. phosphorsaurer Kalk.

Ebenso wurde aus einer andern Sorte durch Wägung des phosphorsauren Kalkes 31,5 Proc., durch Titrirung 31,58 Proc. erhalten.

Aus diesen Thatsachen kann man die Anwendbarkeit der Methode ersehen.

Uranoxyd.

§. 154. Die Bestimmung des Uranoxyds kann durch die umgekehrte Operation der Phosphorsäurebestimmung geschehen. Die freie Säure des Uranoxydsalzes wird durch Zusatz von essigsaurem Natron in Essigsäure umgesetzt. In die Bürette nimmt man die empirische Phosphorsäurelösung von 50,218 Grm. kryst. phosphorsauren Natrons im Litre. Da das Uranoxyd in der phosphorsauren Verbindung 80 Procent, die Phosphorsäure 20 Procent ausmacht, so ist 1 CC. der empirischen Phosphorsäurelösung = 0,040 Grm. Uranoxyd. Man lässt die Phosphorsäurelösung zulaufen, bis zwei ineinander laufende Tropfen von der zu untersuchenden Lösung und von Blutlaugensalzlösung keine braune Färbung mehr erzeugen. Wenn überhaupt bei einem so selten vorkommenden Metalle eine Maassanalyse wünschenswerth ist, so kann sie in dem beschriebenen Verfahren gefunden werden.

Kupfer.

a. Durch Schwefelnatrium, nach Pelouze.

§. 155. Nach dieser Methode wird das Kupfer aus einer ammoniakalischen, also intensiv blauen Kupferoxydlösung durch eine titrirte Lösung von

Schwefelnatrium gefällt. Bei gewöhnlicher Temperatur ist der so erzeugte Niederschlag Einfach-Schwefelkupfer, CuS, das sich schwierig absetzt. Um das Absetzen zu befördern und dadurch die Farbe der Flüssigkeit sichtbar zu machen, wird die Fällung nach Pelouze bei 60 bis 80° C. bewirkt, der entstehende Niederschlag ist dann ein Oxysulfuret $5 CuS + CuO$, welches sich rascher absetzt und weniger leicht oxydirt. Operirt man bei noch höherer Temperatur, etwa bei 90 bis 100° C., so besteht der Niederschlag aus noch oxydreicherem Oxysulfuret und es bleibt eine unbestimmte Menge Kupfer als Oxydul in der Flüssigkeit, ohne sie zu färben. Man hat also diesen Umstand zu vermeiden. Zur Bestimmung verdünne man die kupferblaue Flüssigkeit mit destillirtem Wasser zu etwa 200 CC., erwärme sie bis zu 75° C., was man durch ein Thermometer prüfen kann, und lasse die Schwefelnatriumflüssigkeit aus einer Blasebürette in die Flüssigkeit einlaufen. Durch lebhaftes Umschwenken klärt sich die Flüssigkeit vollständiger. Man geht damit so lange vor, bis keine Spur der blauen Flüssigkeit mehr sichtbar ist. Als Urmaass dient eine reine ammoniakalische Kupferlösung, welche 10 Grm. reines Kupfer im Litre enthält. Man kann dazu 10 Grm. Rothkupferdraht in Salpetersäure lösen, mit Ammoniak übersättigen und zu 1 Litre verdünnen, oder 39,356 Grm. reinen Kupfervitriol, welche 10 Grm. Kupfer enthalten, in Wasser lösen und mit Ammoniak übersättigen, dann zu 1 Litre verdünnen. Von dieser Flüssigkeit misst man 50 CC. ab und entfärbt sie in gleicher Art mit der Schwefelnatriumlösung. Die verbrauchten CC. entsprechen 0,5 Grm. Kupfer Wenn die Flüssigkeit entfärbt ist, und mit dem einfallenden Schwefelnatrium noch eine braune Färbung zeigt, so ist der Versuch eigentlich verdorben, weil die Flüssigkeit zu warm war. Man muss ihn dann wiederholen. Es ist deshalb immer zu rathen, die Probe auf 200 CC. zu verdünnen, und davon 100 CC. zu einer Bestimmung zu verwenden.

Diese Methode ist auf vielen Kupferhütten in alleiniger Anwendung. Man kann nicht leugnen, dass sie sowohl in der Ausführung und der Beurtheilung grosse Schwierigkeiten darbietet. Der gegründetste Einwurf gegen dieselbe ist die verschiedenartige Fällung des Kupfers je nach der Höhe der Temperatur, die man doch nicht so ganz in seiner Gewalt hat; ferner ist auch die blaue Farbe der Kupferlösung ein nicht hinreichend deutliches Merkmal der vollständigen Zersetzung, da solche Lösungen bereits bis zum Farblosen verdünnt noch deutliche braune Fällungen mit Schwefelnatrium geben. Es scheint demnach richtiger, die blaue Farbe der Lösung ganz ausser Acht zu lassen und nur auf die vollständige Fällung des Kupfers zu sehen, und um zugleich die Unsicherheit der Temperatur zu vermeiden, müsste man die Fällung bei einer niedern, 30 bis 40° C. nicht übersteigenden Wärme vornehmen.

Es giebt dazu zwei Wege.

1. Man sucht einen kleinen Ueberschuss des Fällungsmittels durch ein Reagenz sichtbar zu machen, oder

2. Man sucht die Operation so einzurichten, dass man in der Flüssigkeit die Vollendung der Fällung erkennt.

Schwefelnatrium wird, wie unter Zink (S. 377) gezeigt wurde, sehr scharf von einer alkalischen Bleilösung angezeigt. Man bringt die ammoniakalische Kupferlösung unter die Schwefelnatriumbürette und lässt einlaufen, so lange man noch blaue Farbe oder einen entstehenden braunen Niederschlag bemerkt. Von nun an bringt man einen Tropfen der alkalischen Bleilösung zuerst auf ein Stück Filtrirpapier, und setzt daneben einen Tropfen der schwarzen Kupferlösung. Das Schwefelkupfer setzt sich sogleich auf das Papier fest und die sich vermischenden Wasserkränze beider Tropfen geben die Erscheinung. Es macht, wie bei dem Zink, einen Unterschied in der Erscheinung, welchen Tropfen man zuerst aufsetzt. Setzt man Blei zuerst auf, so entsteht ein fast schwarzer Strich am Umfange des Bleitropfens; setzt man aber die Schwefelnatrium haltige Flüssigkeit zuerst auf, so entsteht eine breite verwaschene Färbung. Der Grund dieses Unterschiedes liegt in der ungleichen Concentration der beiden Flüssigkeiten. Die sehr verdünnte Schwefelnatriumlösung findet am Rande der concentrirten Bleilösung genug Blei, um allen ihren Schwefelgehalt abzugeben; dagegen findet die Bleilösung in dem verdünnten und bereits ausgelaufenen Tropfen der Schwefelnatriumlösung überall sehr wenig, und kann also eine längere Strecke fortziehen und überall Fällung bewirken, die nun weniger sichtbar ist. Es bleibt also Regel: die concentrirteste Flüssigkeit, die immer der Indicator ist, muss zuerst aufgesetzt werden. Sobald die sichelförmige schwarze Linie erscheint, ist der Versuch beendigt.

Man misst 50 CC. der Kupferlösung = 0,5 Grm. Kupfer ab und bestimmt den Titre der Schwefelnatriumlösung durch dieses Verfahren, und verdünnt die Schwefelnatriumlösung zur Concentration der Kupferlösung.

In einem bestimmten Falle waren 50 CC. Kupferlösung = 18,6 CC. Schwefelnatriumlösung, und demnach der Werth der Schwefelnatriumlösung $= \frac{0,5}{18,6} = 0,02688$ Grm. Kupfer für den CC. Mit diesem Titre wurden 2 Grm. Kupfervitriol gemessen, und dazu 18,8 CC. Schwefelnatrium verbraucht. Diese geben 0,505344 Grm. Kupfer, und die Berechnung fordert 0,508 Grm.

Von dem erwähnten Schwefelnatrium mussten, da 18,6 CC. = 50 CC. Kupferlösung waren, 186 CC. zu 500 CC. verdünnt werden. Als dies geschehen war, erforderten 25 CC. Kupferlösung 25,5 CC. Schwefelnatrium. Dieser Mangel an Uebereinstimmung liegt an der eingetretenen Verdünnung. Bei allen Betupfungsanalysen gehört ein gewisser Ueberschuss des Fällungsmittels dazu, um eine Reaction auf Papier sichtbar zu machen. Je grösser die Menge der Flüssigkeit, eine desto grössere Menge des Fällungsmittels ist dann im Ganzen vorhanden. Man muss demnach eine Correction der Verdünnung anbringen.

Bei 25 CC. Wasser waren 0,3 CC. der Schwefelnatriumlösung, die

der Kupferlösung gleich gemacht war, zur Hervorbringung der Reaction nothwendig; bei 50 CC. Wasser wurden 0,75 CC., bei 100 CC. 1,3 CC. gefunden. Man hätte also im Allgemeinen 1,3 Procent des Volums der Flüssigkeit sowohl bei der Titrestellung als bei dem Versuche von der Schwefelnatriumlösung abzuziehen. Dies ist eine Operation, die leicht auszuführen ist und die bei einigermaassen gleichem Volum der Flüssigkeiten auch umgangen werden kann. Es wurde nun noch die vollständige Fällung in anderer Weise bewirkt.

Man verdünnt die Kupferlösung je nach ihrem muthmaasslichen Gehalt in einem etwas hohen und schmalen Stöpselglase bis zu 200 bis 300 CC., wozu man ausgekochtes warmes Wasser von 35 bis 40° C. nimmt. Man bewirkt die Fällung in der Stöpselflasche und befördert das Absetzen des Niederschlages durch heftiges Schütteln. Frisch gefälltes Schwefelkupfer färbt die Flüssigkeit fast durchsichtig braun. Schüttelt man heftig, so schlägt sich das suspendirte Schwefelkupfer auf das bereits gefällte ab, und die Flüssigkeit erscheint wasserhell über dem Niederschlage. So lange man am Rande der klaren Flüssigkeit braune Fällungen entstehen sieht, lässt man zufliessen und schüttelt zuweilen um. Sobald dies zweifelhaft wird, lässt man so weit absetzen, dass eine fingerdicke Schicht einer klaren Flüssigkeit darüber steht. Jetzt lässt man aus der Bürette einzelne Tropfen an der innern Wand des Halses der Schüttelflasche ablaufen, und beobachtet, ob noch eine braune Fällung entsteht. Diese Reaction ist so empfindlich, dass die Fällung sich mit einem einzelnen Tropfen entscheidet. Sie hat Aehnlichkeit mit der Silberbestimmung von Gay-Lussac, und da die Unlöslichkeit des Schwefelkupfers wohl so gross wie die des Chlorsilbers ist, und die Klärung fast noch leichter und vollständiger geschieht, so gehört diese Bestimmung zu den ganz scharfen. Man muss sich nur einige Zeit nehmen und ab und zu die Fällung beendigen. Hat sich der Niederschlag einmal recht gut abgesetzt, so thut er dies nachher um so leichter. So lange noch Kupfer in der Lösung ist, scheidet sich der Niederschlag vollständiger ab, und die Flüssigkeit ist wasserhell. Ist aber Schwefelnatrium vorwaltend, so nimmt die Flüssigkeit eine opalisirend grünliche Farbe an und das Absetzen geschieht langsamer.

Man nimmt den Titre, wie oben gesagt wurde, mit 50 CC. Kupferlösung, und verdünnt dann die Schwefelnatriumlösung zu derselben Stärke wie die Kupferlösung. Dies hat den Vorzug, dass man eine überstürzte Analyse sehr leicht wieder in Ordnung bringen kann. Man setzt 1 CC. Kupferlösung zu und beendigt die Fällung mit grosser Vorsicht, indem man nachher 1 CC. von der schliesslichen Zahl des Schwefelnatriums abzieht. Die Betupfungsmethode geht rascher.

b. Mit Cyankalium.

Diese Bestimmungsmethode ist die umgekehrte der Blausäurebestimmung (S. 312). Bringt man zu einer ammoniakalischen Lösung von Kupferoxyd Cyankalium, so verschwindet die blaue Farbe, indem sich farbloses Kupfercyanürkalium bildet. Das vollständige Verschwinden der Farbe ist das Ende der Erscheinung. Man beobachtet sie am besten in einer recht weissen Porzellanschale. Die Erscheinung ist deutlich und leicht festzuhalten, allein die Methode giebt keine recht befriedigende Resultate, wenn nicht alle Verhältnisse gleich sind. Sie kann deshalb nicht unbedingt den Hüttenleuten empfohlen werden. Es ist wesentlich, dass die Cyankaliumlösung ganz farblos und frisch bereitet sei. Die Handhabung eines so giftigen Stoffes, wie das Cyankalium, dient ebenfalls nicht zur Empfehlung.

Schwefelwasserstoff.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	1 CC. Zehntelsilberlösung ist gleich
142. Schwefelwasserstoff . . .	S H	17	0,0017 Grm.

§. 156. Schwefelwasserstoff setzt sich mit einer Silberlösung in Schwefelsilber um. Der Niederschlag ist dunkelbraun und ballt beim Schütteln sehr leicht zusammen, wenn das Silber im geringsten Ueberschuss vorhanden ist. Man könnte es mit einiger Aufmerksamkeit leicht erreichen, den Schwefelwasserstoff gerade auszufällen; jedoch darf man bei einem flüchtigen Körper nicht in dieser Art verfahren, sondern man muss sogleich seine ganze Menge durch einen Ueberschuss von salpetersaurer Silberlösung fällen. Nichts ist leichter, als die Menge des überschüssig zugesetzten Silbers zu bestimmen. Man filtrirt, setzt etwas einfach-chromsaures Kali und einige Tropfen kohlensaures Natron zu, und lässt nun Zehntelkochsalzlösung einfliessen, bis das chromsaure Silberoxyd eben entfärbt ist. Auch kann man die erste Operation in einer 300 CC. Flasche ausführen, nach der Fällung bis an die Marke anfüllen, und nach dem Absetzen des Niederschlages 100 CC. davon abgiessen und diese mit Kochsalzlösung abtitriren. Alsdann findet keine Filtration statt.

Enthält die Flüssigkeit, welche auf Schwefelwasserstoff geprüft werden soll, Chlormetalle, so bestimmt man in einer gleichen Menge dersel-

ben nach Verdunstung des Schwefelwasserstoffs das Chlor mit Silber und chromsaurem Kali. Fällt man jetzt in der unveränderten Flüssigkeit bis zum Ueberschiessen des Silbers, so hat man zusammen den Schwefelwasserstoff und das Chlor gefällt. Zieht man das im Filtrat durch Kochsalz bestimmte überschüssige Silber und jenes dem Chlor entsprechende von der ganzen Menge der zugesetzten Silberlösung ab, so bleibt die dem Schwefelwasserstoff entsprechende Menge übrig.

Die Methode ist sehr scharf wegen der bestimmten Zersetzung der Silbersalze mit Schwefelwasserstoff. Sie hat den Vortheil, dass von Anfang an nach dem Zusatze des Silbers kein Verlust mehr möglich ist, so dass man in aller Ruhe fortarbeiten kann.

Schwefel in Verbindung mit Alkalimetallen kann in gleicher Art bestimmt werden, und es hängt von dem Ausspruch anderer Versuche ab, als was der gefundene Schwefel anzusehen ist. In einer Verbindung von Schwefelwasserstoff mit einem Schwefelalkalimetall kann man den Schwefelwasserstoff durch Schütteln mit metallischem Silber entfernen, und im Filtrat das Schwefelmetall nach obiger Weise bestimmen. Bestimmt man auch einmal den ganzen Gehalt an Schwefel durch Silberlösung, so hat man alle Angaben, um sowohl den Schwefelwasserstoff als das Schwefelmetall zu bestimmen.

Unterschweflige Säure bestimmt man am besten in einer neuen Probe, aus der mit ammoniakalischer Zinklösung der Schwefel gefällt ist.

Harnstoff.

§. 157.

Empirische Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd: 77,2 Grm. reines Quecksilberoxyd in möglichst wenig Salpetersäure zu 1 Litre gelöst. 1 CC. dieser Lösung = 0,010 Grm. Harnstoff.

Die Bestimmung des Harnstoffs ist von Liebig in einer neuen Weise bewirkt worden, die von den früheren Methoden wesentlich abweicht. Sie beruht auf der Fällbarkeit des Harnstoffs durch salpetersaures Quecksilberoxyd.

Wenn man einer verdünnten Harnstofflösung eine gleichfalls verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd allmälig zusetzt und die freie Säure der Mischung durch Barytwasser oder verdünntes kohlensaures Natron von Zeit zu Zeit neutralisirt, so erhält man einen flockigen, etwas aufgequollenen, schneeweissen Niederschlag, welcher in Wasser unlöslich, in verdünnter Salpetersäure aber sehr leicht löslich ist. Derselbe hat in seinem Verhalten grosse Aehnlichkeit mit dem weissen Quecksilberpräcipitate. Fährt man mit dem Zusatze von Quecksilbersalz und kohlensaurem Natron abwechselnd fort, so lange dieser Niederschlag

gebildet wird, so stellt sich ein Punkt ein, bei welchem durch den Zusatz von kohlensaurem Natron die Mischung oder der Ort, wo der Tropfen einfällt, eine gelbe Färbung von Quecksilberoxydhydrat annimmt. Filtrirt man die Flüssigkeit in diesem Zeitpunkte, so enthält sie keine merkbare Menge von Harnstoff mehr; derselbe ist vollständig gefällt. Dieser amorphe Niederschlag enthält nach vielfach von Liebig angestellten Analysen stets auf 1 Atom Harnstoff 4 Atome Quecksilberoxyd.

Setzt man zu einer Harnstofflösung so lange salpetersaures Quecksilberoxyd, als sich ein Niederschlag bildet, so bleibt die Mischung beim Zusatz von kohlensaurem Natron weiss; lässt man aber die ursprüngliche Mischung einige Stunden stehen, so ändert sich die Beschaffenheit des Niederschlages, er wird krystallinisch und enthält nunmehr 3 At. Quecksilberoxyd. 1 At. Quecksilberoxyd ist in die saure Lösung zurückgegangen, und diese giebt nun mit kohlensaurem Natron einen gelben Niederschlag. Es geht daraus hervor, dass die Bestimmung des Harnstoffs auf diesem Wege in einem Zuge beendigt werden müsse.

So lange die mit salpetersaurem Quecksilberoxyd versetzte Harnstofflösung mit kohlensaurem Natron einen weissen Niederschlag giebt, ist noch kein Ueberschuss von Quecksilbersalz vorhanden. Es entsteht dieser weisse Niederschlag nur in Folge der Abstumpfung der freien Salpetersäure, worin der Harnstoffniederschlag löslich ist.

Um aber die Reaction mit kohlensaurem Natron hervorzubringen, muss eine gewisse Menge Quecksilbersalz im Ueberschusse vorhanden sein. Diese Menge ist in etwas von der Menge der Flüssigkeit abhängig, zu welcher die Quecksilberlösung hinzukommt.

Es hat sich durch Versuche herausgestellt, dass 0,1 Grm. Harnstoff, zu 10 CC. Flüssigkeit gelöst, 10 CC. einer Quecksilberlösung, welche 0,772 Grm. Quecksilberoxyd enthalten, zur Hervorbringung der gelben Reaction erfordert, während nach der Formel nur 0,720 Grm. Quecksilberoxyd nothwendig gewesen wären. Es enthält demnach ein jedes Cubikcentimeter der Quecksilberlösung einen Ueberschuss von 0,0052 Grm. Oxyd. Demnach wird die Maassflüssigkeit in dieser Stärke dargestellt, dass 1 CC. 0,0772 Grm. oder 1 Litre 77,2 Grm. Quecksilberoxyd enthält.

Liebig giebt ausführlich das Verfahren an, wie man diese Maassflüssigkeit auf Harnstoff stellen könne. Es dürften aber dabei viel abweichendere Flüssigkeiten hervorgebracht werden, als wenn man die von ihm ermittelten Mengen Substanz in reinem Zustande zu bestimmten Räumlichkeiten auflöst. Ich ziehe den folgenden Weg vor.

Da man metallisches Quecksilber sehr schwer in bestimmten Mengen abwägen kann, und da man Quecksilberoxyd sehr leicht rein und trocken haben kann, so ist die Darstellung der Maassflüssigkeit aus Quecksilberoxyd am meisten zu empfehlen. Das Quecksilberoxyd kann man sich aus mehrmals umkrystallisirtem salpetersauren Quecksilberoxydul durch Brennen in einer Porzellanschale leicht bereiten. Auch erhält man im Handel Oxyd, welches zu diesen Zwecken rein genug ist, weil hier die

grosse Reinheit, wie wir sie bei Anwendung des Kaliumeisencyanids zur Bestimmung des Chlors als nothwendig erkannt haben, gar nicht erfordert wird. Ein Quecksilberoxyd, welches beim Erhitzen auf Platinblech keinen ins Gewicht fallenden Rückstand zurücklässt, kann unbedenklich verwendet werden.

Es werden 77,2 Grm. Quecksilberoxyd genau abgewogen, in einer Porzellanschale unter Erwärmung in wenig reiner Salpetersäure gelöst, zur Syrupdicke abgedampft und dann zu 1 Litre verdünnt. Nöthigenfalls wird noch so viel Salpetersäure tropfenweise zugesetzt, bis ein etwa entstandener Niederschlag sich wieder gelöst hat.

Der Gründe, warum wir der Quecksilberlösung keine systematische Stärke, Normal oder Zehntelnormal, geben, sind zwei:

1. Die Zehntellösung, mit 10,8 Grm. Oxyd im Litre, ist zu verdünnt, um die Reaction mit kohlensaurem Natron zu geben, und es würden für 0,2 Grm. Harnstoff grosse Mengen, bis zu 140 CC. Flüssigkeit erfordert werden, was ein mehrmaliges Füllen der Bürette erheischen würde.

2. Eine normale Stärke ist wegen der eigenthümlichen Reaction, welche einen Ueberschuss des Fällungsmittels erfordert, ebenfalls ohne Nutzen. Um deshalb den Harnstoff sogleich in Procenten zu erhalten, ist die empirische Stärke beibehalten worden.

Hat man 10 CC. einer Harnstofflösung abgemessen, so sind die bis zur Hervorbringung der Reaction verbrauchten Cubikcentimeter, nachdem man das Komma um eine Stelle zur Linken gerückt hat, Procente von Harnstoff. Da 1 CC. der Quecksilberflüssigkeit 0,010 Grm. Harnstoff anzeigt, so werden 10 CC. 0,1 Grm. Harnstoff anzeigen. 0,1 Grm. ist 1 Proc. von den 10 CC. der Harnstofflösung, und die 10 CC. der Quecksilberlösung geben, wenn man das Komma um eine Stelle zur Linken rückt, 1,0 Proc. Der Versuch wird dann in der folgenden Art gemacht. Man pipettirt 10 CC. der Harnstofflösung in eine Flasche, aus welcher sich leicht ausgiessen lässt, und bestreicht den Rand noch mit etwas Talg. Jetzt lässt man die Quecksilberlösung einfliessen. So lange man noch Niederschlag entstehen sieht, fährt man damit fort. Sobald dies zweifelhaft wird, giesst man etwas von der Flüssigkeit auf ein Uhrglas und bringt einige Tropfen einer Lösung von kohlensaurem Natron hinzu. Sobald nun ein weisser Niederschlag entsteht, giesst man ihn von dem Uhrglase in die Flasche zurück, und lässt eine neue Menge Quecksilberoxydlösung hinzu, etwa $^1/_2$ CC. auf einmal, und wiederholt dieselbe Probe. Wenn an der Berührungsstelle des kohlensauren Natrons mit der Flüssigkeit die leiseste Spur einer gelben Färbung erscheint, ist die Operation beendigt. Um hierbei die richtige Stärke der Reaction zu erkennen, wägt man nur 0,1 Grm. reinen Harnstoff ab, löst in 10 CC. Wasser und setzt 10 CC. Quecksilberlösung hinzu. Jetzt giesst man eine Probe auf ein Uhrglas, und bringt zwei Tropfen kohlensaure Natronlösung hinzu. Dieselbe Erscheinung, die jetzt eintritt, muss man auch bei Versuchen mit unbekannten Mengen hervorzubringen suchen.

Zum Einträpfeln des kohlensauren Natrons bedient man sich der schon früher beschriebenen Pipette mit Kautschukbeutel, Fig. 106, welche beim leisesten Drucke eine beliebige Menge der Flüssigkeit ausfliessen lässt.

Die gleichzeitige Berücksichtigung anderer, störender Stoffe, wie Phosphorsäure und Kochsalz, wird im praktischen Theile unter der Harnanalyse berührt werden.

Fig. 106.



Kohlensaures Natron.

Bei der Fällung des Niederschlages durch das salpetersaure Quecksilberoxyd wird die Flüssigkeit stark sauer, weil die Salpetersäure austritt, die mit dem niedergeschlagenen Quecksilberoxyd in Verbindung war. Es giebt auch kein eigentliches Mittel dies zu vermeiden, da man eine basische Quecksilberoxydlösung nicht darstellen kann, und aus einer neutralen Lösung schon das Quecksilberoxyd von selbst herausfällt. Kohlensaure Bittererde zersetzt schon allein das salpetersaure Quecksilberoxyd, in welchem sich die Salpetersäure fast wie eine freie Säure verhält.

Man kann einzig nur von Zeit zu Zeit einige Tropfen kohlensaures Natron zusetzen, so lange dies einen rein weissen Niederschlag erzeugt. Die Reaction wird dadurch empfindlicher, weil sich jetzt auf dem Uhrglase eine kleinere Menge des weissen Niederschlages ausscheidet, der gelbe also um so leichter sichtbar wird.

Traubenzucker.

$C_{12} H_{12} O_{12} = 180.$

(Honigzucker, Krümelzucker, Fruchtzucker, Stärkezucker, Harnzucker.)

§. 158. Der wasserfreie, bei 100° C. vollständig ausgetrocknete Traubenzucker besteht aus gleichen Atomen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Der gewöhnliche krümliche Traubenzucker enthält ausserdem noch 2 Atome Wasser. Der nach dem patentirten Verfahren von Fr. Anthon bereitete feste Traubenzucker enthält nur 1 Atom Wasser und ist also

$C_{12}H_{12}O_{12} + HO$. Bei der Bestimmung des Traubenzuckers können wir nur auf den wasserfreien zurückgehen. Um die Löslichkeit des Traubenzuckers in Wasser zu prüfen, schüttelt man überschüssiges Pulver davon mit destillirtem Wasser und lässt mehrere Tage stehen. Die Stärke der Lösung nimmt sehr lange zu. Erwärmung ist nicht anzuwenden. 1 Thl. wasserfreier Zucker braucht bei 15° C. (12° R.) 1,224 Thle. Wasser, oder in 100 Thln. Wasser lösen sich 81,68 Thle. Traubenzucker.

Der Traubenzucker mit 1 At. Wasser braucht bei derselben Temperatur 1,119 Thle. Wasser und es sind gelöst in 100 Thln. Wasser 89,36 Thle. Zucker; und der zweiatomige Zucker gebraucht 1,022 Thle. Wasser, oder auf 100 Gewichtstheile Wasser kommen 97,85 Thle. Zucker.

Je mehr Wasser und fremde Stoffe der Traubenzucker enthält, desto löslicher ist er. Die grösste Verunreinigung ist ein Zwischenglied des Zuckers bei seiner Bildung aus Stärke, nachdem die Jod- und Weingeistreaction auf Stärke und Dextrin aufgehört hat, wo er noch nicht in Traubenzucker übergegangen ist und dennoch kein Dextrin mehr ist. Das specif. Gewicht der bei 15° C. gesättigten Lösung von reinem Traubenzucker ist 1,206 und um so höher, je unreiner der Zucker ist. Anthon*) hat eine sehr schätzbare Tabelle gegeben, um aus dem blossen specif. Gewichte der gesättigten Lösung die Procente fremder Beimischungen zu erfahren. So hat z. B. ein Stärkezucker, dessen gesättigte Lösung ein specif. Gewicht von 1,2522 hat, 25 Procent fremde Beimischungen, und bei einem specif. Gewicht von 1,2815 sogar 45 Procent fremder Stoffe. Die Grundlage zu den folgenden Bestimmungsmethoden bildet der reine feste trockene Stärkezucker, dessen gesättigte Lösung ein specif. Gewicht von 1,206 hat. Bis jetzt kennt man keine andere sichere Bezugsquelle dieses Körpers als Titrestoff, als Fr. Anthon in Prag selbst, oder die nach seinem Patente arbeitenden Fabriken. Ich verdanke ihm ebenfalls eine genügende Menge der reinen Substanz, um die Methode genau studiren zu können. Man zerreibt den harten trockenen Stärkezucker zu Pulver und trocknet ihn in einem Gefässe aus, welches von Aussen in kochender Kochsalzlösung steht, und durch welches ein Strom getrockneter Luft durch einen Aspirator durchgesaugt wird. Nach vollständiger Trocknung bewahrt man ihn in einem Glase, welches mit Kork und einem Chlorcalciumrohre geschlossen ist.

Die quantitative Bestimmung des Traubenzuckers gründet sich auf die Zersetzung einer alkalischen Kupferlösung. Das Kupferoxyd ist jedoch nur in alkalischen Flüssigkeiten löslich, welche fixe organische Säuren, wie Weinsäure oder Citronensäure, enthalten. Wenn eine solche Kupferlösung mit Traubenzucker erwärmt wird, so wird sie zuerst grünlich und trüb, dann wechselt die Farbe rasch bei fortdauernder Erwärmung durch verschiedene Töne von Braun und Grün, bis sie endlich durch ein dunkles Roth in ein brennendes Roth übergeht.

*) Dingl. polyt. Journ. Bd. 151, S. 221.

Mit dieser Flüssigkeit wurde zuerst die Gegenwart des Traubenzuckers von Trommer entdeckt, und später von Barreswill bestimmt. Am vollständigsten wurde diese Analyse durch Fehling *) bearbeitet und wird nach seinem Vorgange noch heute ausgeübt. Er bestimmte das Verhältniss des Kupfersalzes zu dem Traubenzucker auf empirischem Wege, und gab eine bestimmte Zusammensetzung der Flüssigkeiten an, welche bei der Ausführung der Arbeit am zweckmässigsten schien.

Fehling fand, indem er zu einem bestimmten Volum der Kupferlösung eine titrirte Lösung von bei 100° C. getrocknetem Traubenzucker zusetzte, bis das Kupfersalz vollkommen zersetzt war, dass auf 1 Atom Traubenzucker 10 Atome Kupfervitriol kamen. Diese Thatsache wurde auch von Neubauer und Anderen bestätigt. Danach würden 180 Traubenzucker 1246,8 Grm. Kupfervitriol zersetzen, oder auf 5 Grm. Traubenzucker kommen 34,64 Grm. Kupfervitriol.

Es wird demnach die Fehling'sche Flüssigkeit in der Art bereitet, dass man 34,64 Grm. reinen Kupfervitriol abwägt und ihn in etwa 160 CC. Wasser auflöst; auf der anderen Seite löse man 150 Grm. neutrales weinsaures Kali in 600 bis 700 CC. ätzender Natronlauge von 1,12 specif. Gewicht in der Litreflasche selbst auf und setze die Kupferauflösung allmälig unter Umrütteln hinzu. Nach geschehener Vermischung und Auflösung fülle man die Litreflasche bis an die Marke an. Von dieser Flüssigkeit wird eine bestimmte Menge abgemessen, gewöhnlich 100 CC., und in einer Porzellanschale zum Kochen erhitzt, wobei sie selbst nicht getrübt werden darf, und dann wird die zuckerhaltige Flüssigkeit aus einer Blasebürette hinzugefügt. Es ist wesentlich, dass die trockenen Seiten der Porzellanschale nicht erhitzt werden, weshalb man diese Schale auf einen passenden Metallring setzt. Man rührt die Flüssigkeit mit einem Glasstreifen, der von Scheibenglas abgeschnitten ist, leise um. Sobald die Flüssigkeit kochend heiss ist, mässigt man die Flamme, dass sie nicht mehr wirklich kocht und bläst die Zuckerlösung auf den in der Flüssigkeit stehenden Glasstab, so dass sie sich auf der Oberfläche verbreitet. Man rührt nicht um, sondern wartet 5 bis 6 Secunden lang, wo sich auf der Oberfläche ein leichtes gelbgrünliches Wölkchen zeigt, welches Kupferoxydulhydrat ist. Jetzt rührt man um, wodurch es verschwindet, und so fährt man mit dem Zusatze der Zuckerlösung fort, bis sich in der ruhigen Flüssigkeit dieses Wölkchen nicht mehr zeigt. Der rothe Niederschlag erscheint um so dunkler, je blauer die Flüssigkeit ist, und wird mit zunehmender Zersetzung der Kupferlösung immer brennender roth. Die Farbe der Flüssigkeit zu beachten nützt nur bei ganz reinen Stoffen, bei allen natürlichen zuckerhaltigen Säften ist entweder schon Farbe vorhanden, oder sie bildet sich aus der Einwirkung des Aetznatrons auf andere Stoffe. Die Bildung der gelben Schichte von Kupferoxydul ist das einzige sichere Zeichen, das Ende der Operation zu beurtheilen. Da das Kupfer-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 72, S. 106.

oxydul sich nach einigem Erhitzen ziemlich leicht absetzt, so hat man versucht, mit chemischen Reagentien die Gegenwart von Kupfer nachzuweisen. Aber weder Blutlaugensalz noch Schwefelnatrium, noch die Löthrohrprobe mit Chlorsilber*) sind so bequem als die Beobachtung der Flüssigkeit selbst, da sie die Arbeit in eine Tüpfeloperation verwandeln, bei der alles von der vollständigen Absetzung des Kupferoxyduls abhängt.

Die Fehling'sche Lösung ist jedoch bei langem Aufbewahren der Zersetzung unterworfen, insbesondere durch das Licht, so dass sich die Flaschen an der Lichtseite mit einem Panzer von Kupferoxydul inwendig überziehen. Diesem muss dadurch vorgebeugt werden, dass man die Flüssigkeit in undurchsichtigen Gefässen von Porzellan, Steinzeug oder unter einer Papphülse aufbewahrt. Eine verdorbene Flüssigkeit ist schwer wieder zu recht zu bringen, und muss entweder weggeworfen, oder auf reinen Zucker titrirt werden. Ausserdem enthält die Lösung eine unverhältnissmässig grosse Menge weinsteinsaurer Salze, die wohl die Lösung, aber nicht die Haltbarkeit bedingen können. Barreswill machte seine Flüssigkeit aus Weinstein, kohlensaurem Natron und Aetzkali, und es ist kein Grund vorhanden, warum dieselbe nicht ebenso haltbar sein soll, und gleichwohl gilt die Ansicht, dass sie es nicht sei. Um diese Nichthaltbarkeit zu beseitigen und ebenfalls den Ueberschuss von weinsteinsauren Salzen zu vermeiden, bedient man sich nach Schiff's**) Vorgang des gefällten weinsteinsauren Kupferoxyds, welches die neutrale Verbindung enthält und in ätzenden Alkalien mit azurblauer Farbe vollkommen löslich ist. Um dieses Salz zu bereiten, muss man die richtigen Mengen der sich zersetzenden Salze auf einmal zusammenbringen, weil jeder Ueberschuss des einen oder des anderen Salzes an sich und durch Doppelsalzbildung einen Verlust herbeiführt. Man nehme 250 Grm. krystallisirten Kupfervitriol und löse ihn in einer Porzellanschale in wenig Wasser mit Hülfe der Wärme auf; ebenso in einer anderen Schale 280 Grm. Natronweinstein (Seignettesalz). Es wird sich zeigen, ob eine Filtration nothwendig ist. Man schüttet die beiden warmen Lösungen plötzlich zusammen, wo sich dann eine reichliche Menge eines hellblauen Pulvers absondert. Man rührt stark um und lässt erkalten. Das ausgeschiedene Salz wird auf einem Filtrum ausgewaschen, wenn man es ganz rein haben will, bis zum Aufhören der Barytreaction. Will man aber das Salz auf reinen Traubenzucker titriren, so ist eine solche Reinheit nicht nöthig. Man trocknet an der Luft bis zur Pulverform. Das lufttrockene Salz hat die Formel $C_8 H_4 O_{10} + 2\,CuO + 6\,HO = 265{,}36$ und enthält 29,906 Proc. Kupferoxyd; das in kochender Salzlösung durch Luftzug getrocknete wasserleere Salz hat die Formel $C_8 H_4 O_{10} + 2\,CuO = 211{,}36$ und enthält 37,58 Proc. Kupferoxyd.

Um eine der Fehling'schen Lösung gleich starke Kupferlösung mit

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 96, S. 90. — **) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 112, S. 369.

diesem Salz zu machen, hat man für 0,5 Grm. Zucker den Ansatz: $180:5 \times 265{,}36 = 0{,}5 : 3{,}685$ Grm. Es wären also 3,685 Grm. des reinen lufttrockenen Salzes = 0,5 Grm. Traubenzucker; und ebenso hätte man für die gleiche Menge Zucker 2,935 Grm. des wasserleeren Salzes abzuwägen, wenn man sich seiner Zusammensetzung versichert hat, und die Titrestellung auf Zucker umgehen will.

Wenn man die Salzlösungen kalt mischt, so gestehen sie zu einer Gallerte von einem hydratischen Niederschlag, der sich aber nicht lange als solcher hält, sondern schon unter Wasser, besonders in der Wärme, zu dem dichten Salz und einer darüber schwach von Kupfer gefärbten Flüssigkeit sich trennt. Die abfiltrirte Flüssigkeit ist fast immer anfangs von Kupfer gefärbt; denn wenn weinsteinsaures Salz im Ueberschuss ist, so entsteht ein Doppelsalz; und ist Kupfervitriol im Ueberschuss, so ist sie von diesem gefärbt. Der letzte Fall ist vorzuziehen. Nachdem das Pulver getrocknet und in einem Mörser zu Staub zerrieben ist, füllt man es in ein Glas und unterwirft es der Titrirung auf reinen wasserfreien Stärkezucker. Man macht sich zu diesem Zwecke eine genaue Lösung, welche 2 Proc. Zucker enthält; man löse also 2 Grm. trockenen Zucker zu 100 CC. oder 4 Grm. zu 200 CC. Diese Lösung füllt man in eine Blasebürette. Von dem Kupfersalz löse man nun 2 Grm. in Aetznatron auf, von der Stärke, wie man es bei der Causticirung durch Kalk mit dem Heber von dem kohlensauren Kalke abzieht, was annähernd die doppelte Stärke des Normalnatrons hat. Das Kupfersalz löst sich darin zu einer intensiv blauen Flüssigkeit auf, die durch Kochen keinen Absatz giebt. Man erhitzt in einer Porzellanschale bis zum Kochen und misst die Flüssigkeit in der oben beschriebenen Weise mit der reinen Zuckerlösung ab. Darnach berechnet man diejenige Menge Kupfersalz, welche für 0,5 oder 1 Grm. Traubenzucker erforderlich wäre. Diese Mengen wägt man genau ab, und fasst sie in Glasröhren ab, die man verstopft und in einer Schachtel aufrechtstehend und gegen Licht geschützt zum Gebrauche aufbewahrt. Dadurch ist man gegen jede Veränderung des Kupfersalzes durch Austrocknen geschützt.

Für einen solchen Fall wurden 2 Grm. Kupfertartrat abgewogen, und erforderten 14,8 CC. der zweiprocentigen Zuckerlösung. Darin sind enthalten $\frac{2}{100} \cdot 14{,}8 = 0{,}296$ Grm. Zucker; nach der Proportion

$$0{,}296 : 2 = 0{,}5 : x$$

findet man, dass 3,378 Grm. des Kupfersalzes gleich 0,5 Grm. Traubenzucker sind. Diese Menge wurde 2 mal abgewogen und erforderte jedesmal 25 CC. Zuckerlösung oder 0,5 Grm. Zucker.

Da jeder zuckerhaltige zu untersuchende Stoff in die Bürette kommen muss, so macht man davon eine Auflösung, deren Volum man genau bestimmt; und weil noch einige andere Stoffe zersetzend auf die Kupferlösung wirken, wie schweflige Säure, arsenige Säure, unterschwefligsaure

Salze, Aldehyd, Chloroform, Salicin, Harnsäure, so benutzt man die Lösung zugleich, einen Theil dieser Körper auszuscheiden oder zu verflüchtigen. Um zugleich bei Pflanzensäften Eiweiss und Farbestoffe abzusondern, bereitet man sich diese Lösung mit Kalkmilch, filtrirt, und verdünnt zu einem zu bestimmenden Volum. Daraus kann man die Menge des angewandten Körpers, sei er flüssig gewesen (Most, Bier) oder fest (Stärkezucker, Früchte) immer berechnen.

Es war die Güte eines käuflichen Stärkezuckers zu bestimmen. Es wurde deshalb eine Lösung von 2 Procent (10 Grm. zu 500 CC.) gemacht.

Auf 3,378 Grm. Kupfertartrat wurden 37,8 CC. der 2 procentigen zu untersuchenden Zuckerlösung verbraucht. Die Berechnung geschieht nun entweder so, dass man sagt, von der reinen 2 procentigen Zuckerlösung werden 25 CC. verbraucht, von der unreinen 37,8 CC.; der Gehalt ist also $\frac{25}{37,8} = 66,1$ Procent reiner Zucker; oder 37,8 CC. enthalten 0,756 Grm. des zu untersuchenden Zuckers, und darin sind 0,5 Grm. reiner Zucker enthalten; also der Gehalt $\frac{0,5}{0,756} = 66,1$ Procent.

Von einem Malzextract, von Habich in Cassel, wurde eine beliebige Menge in einen Platintiegel gegossen und abgewogen. Sie wog 11,57 Grm. Diese Menge wurde mit Kalkmilch und Wasser gekocht und dann zu 200 CC. verdünnt und filtrirt. Zu einer Portion Kupfertartrat wurden 49,5 CC. dieser Lösung verbraucht.

Wenn 200 CC. 11,57 Substanz enthalten, so enthalten 49,5 CC. 2,863 Grm. Substanz, und hierin sind 0,5 Grm. Stärkezucker enthalten oder 17,25 Procent.

Es ist zu bemerken, dass man den Zucker nicht aus dem niedergeschlagenen Kupferoxydul mit Zuverlässigkeit durch Chamäleon bestimmen kann.

Wenn man nämlich gleiche Mengen Zucker mit sehr ungleichen, in beiden Fällen überschüssigen, Mengen der Kupferlösung zersetzt, so erhält man ungleiche Mengen Kupferoxydul, welche auch sehr verschiedene Mengen Chamäleon zersetzen. Es ist dies eine Schattenseite der Methode, dass der Traubenzucker nicht unter allen Umständen auf dasselbe Zersetzungsproduct zurückgeführt wird.

Angewandter Theil.

---

§. 159. Bei einer neuen Kunst, wie die Titrirmethode, musste vor Allem die Begründung der Zuverlässigkeit der Resultate im Auge gehalten werden. Dies ist im wissenschaftlichen Theile mit Anwendung aller von dem heutigen Standpunkte der Wissenschaft gebotenen Hülfsmitteln geschehen. Die Prüfung wurde in der Regel auf reine Stoffe gegründet, und der Werth einer Methode nach der Uebereinstimmung des Erfolges mit der Voraussetzung beurtheilt. Nachdem die reinen Methoden ihre Berechtigung erlangt haben, können wir zur Anwendung auf besondere Fälle mit Benutzung der erworbenen Methoden übergehen. Die Titrirmethode ist wie die Logarithmentafel, ein praktisches Werkzeug geworden, welches erlaubt, Zeit und Mühe zu ersparen, ohne an Genauigkeit einzubüssen. Wenn man sonst nur einzelne Bestimmungen damit versuchte, so kann man jetzt ganze Gänge von Analysen darauf gründen. Wo eine ebenso gute Titrirmethode fehlt, gebe man unbedenklich der Wägung den Vorzug.

Holzasche.

§. 160. Der Pottaschensieder fragt: wie viel Pottasche bekomme ich heraus? Der Chemiker fragt: wie viel ist darin? Beide Fragen werden in verschiedener Weise beantwortet.

Zur Ermittelung des muthmaasslichen Productes an Pottasche aus einer gegebenen Holzasche wird eine nicht zu kleine Menge Holzasche, 10 bis 20 Grm., kochend heiss ausgezogen, bis das abfliessende Wasser nicht mehr alkalisch reagirt. Ein Eindampfungsversuch in einer gewogenen Porzellan- oder Platinschale und Erhitzen bis zum Glühen giebt das ganze Gewicht der unreinen Pottasche. Man löst wieder in Wasser auf, setzt Lackmustinctur hinzu und bestimmt das kohlensaure Kali mit

einer Normalsäure in bekannter Art. Da der Auszug der rohen Holzasche häufig sehr stark gefärbt ist, so ist das vorgenommene Erhitzen bis zum Glühen auch hierfür dienlich gewesen, indem dadurch die Farbstoffe zerstört werden. Eine braun gefärbte Lösung von kohlensaurem Kali kann man nur mittelst Betupfens von Lackmuspapier austitriren.

Die eigentliche Analyse der Holzasche ist eine sehr complicirte und schwierige Arbeit; es lassen sich jedoch eine Menge von Stoffen daraus mit grosser Schärfe maassanalytisch bestimmen. Zunächst ist zu bemerken, dass sich kohlensaures Kali und kohlensaurer Kalk durch Ausziehen mit Wasser nicht trennen lassen. Ein Theil Kalk geht mit in Lösung, und ein Theil Kali bleibt bei dem Kalke als unlösliches Doppelsalz zurück. Es ist deshalb zu einer wirklichen Analyse durch die Behandlung mit Wasser nicht viel gewonnen.

Die Bestimmung des ganzen Gehaltes an kohlensaurem Kali und kohlensaurem Kalke kann in folgender Art geschehen. Man wäge eine bestimmte Menge Asche, etwa 5 Grm. ab, bringe sie in eine Kochflasche und lasse Normalsalpetersäure hinzu bis diese entschieden im Ueberschusse ist. Man koche bis zum vollständigen Austreiben der Kohlensäure und filtrire. Das Auswaschen mit heissem Wasser wird bis zum Aufhören der Reaction auf blaues Lackmuspapier fortgesetzt. Im Filtrat bestimmt man den Ueberschuss der Normalsalpetersäure durch Normalkali. Man erhält so die ganze Alkalität der Holzasche.

Aus der eben neutralisirten Flüssigkeit fälle man den Kalk durch kohlensaures Natron unter Kochen, filtrire, wasche aus, und bestimme den kohlensauren Kalk durch Normalsalpetersäure und Kali in bekannter Weise. Indem man die CC. Säure für den kohlensauren Kalk von jenen der ganzen Alkalität abzieht, erhält man die dem kohlensauren Kali entsprechende Menge Normalsäure.

(2 Grm. Cigarrenasche sättigten im Ganzen 23,95 CC. Normalsalpetersäure. Der gefällte kohlensaure Kalk sättigte allein 18,3 CC.; folglich das Kali 5,65 CC. Es berechnen sich nun 18,3 CC. Normalsalpetersäure zu 0,915 Grm. = 45,75 Proc. kohlensaurem Kalk; und 5,65 CC. Normalsalpetersäure zu 0,390 Grm. = 19,52 Proc. kohlensaurem Kali.)

Eine andere Methode, das Kali und den Kalk einzeln zu bestimmen, kann in der Art ausgeführt werden, dass man das Kali als Chlorkalium darstellt und dann seinen Chlorgehalt bestimmt.

Man löse 1 bis 2 Grm. Asche in reiner Salzsäure auf und fälle sogleich mit ätzendem und kohlensaurem Ammoniak unter Erwärmung. Man filtrire, und dampfe das Filtrat in einer Porzellan- oder besser Platinschale zur Trockne ein. Aus der Salzmasse muss man nun den Salmiak durch starkes Erhitzen vertreiben. Diese Arbeit zieht leicht Verluste nach sich, wenn die Salzmasse vor dem beginnenden Heisswerden nicht vollkommen trocken ist. Man kann auch die Schale nicht mit einer Glasplatte oder Papierscheibe bedecken, weil die auffliegenden Salztheilchen an der bereits verdichteten Flüssigkeit kleben bleiben und dann

nicht mehr in die Masse kommen können. Am besten ist es, die eingetrocknete Salzmasse in einem heissen Trockenschranke oder unter der Feuersohle einer Heerdplatte längere Zeit stehen zu lassen. Der Salmiak wird durch genügendes Erhitzen verflüchtigt, was man daran erkennt, dass keine weissen Dämpfe mehr aufsteigen.

Es bleibt Chlorkalium übrig, welches in destillirtem Wasser gelöst mit Zehntelsilberlösung ausgemessen wird. In dem Chlorkalium ist aber auch der ganze Kochsalzgehalt der Asche enthalten. Man zieht deshalb von den auf das Chlorkalium verbrauchten Cubikcentimetern der Zehntelsilberlösung diejenige Menge Silberlösung ab, welche bei der Bestimmung des ursprünglichen Chlorgehalts der Asche verbraucht worden ist. Den Rest berechnet man auf Kali.

Das Chlor wird aus dem wässerigen Auszuge der Asche nach dem Neutralisiren mit Salpetersäure durch Zehntelsilberlösung und chromsaures Kali bestimmt (S. 317).

(1 Grm. Cigarrenasche erforderte 10,2 CC. Zehntelsilberlösung = 0,05962 Grm. = 5,96 Proc. Kochsalz.)

Die Schwefelsäure wird nach der Restmethode mit Chlorbaryum bestimmt (S. 105).

(Das Filtrat von 1 Grm. Cigarrenasche erhielt 10 CC. Normalchlorbaryumlösung, dann wurde mit kohlensaurem Ammoniak ausgefällt, und der ausgesüsste Niederschlag mit Normalsalpetersäure gemessen. Er entsprach 9,4 CC. derselben, der auf schwefelsaures Kali zu berechnende Rest ist also 10 — 9,4 = 0,6 CC. Salpetersäure = 0,052266 Grm. = 5,2266 Proc. schwefelsaures Kali.

Eisenoxyd kann durch eine besondere Aufschliessung in Salzsäure, Reduction mit Zink, und Bestimmen mit Chamäleon oder doppelt chromsaurem Kali erhalten werden. Die Bestimmung der Phosphorsäure macht besondere Schwierigkeiten. Gewöhnlich erhält man sie in zwei Portionen.

Man löst eine grössere Menge der Asche, 5 bis 10 Grm., in Salpetersäure warm auf, setzt salpetersauren Baryt zu, um alle Schwefelsäure zu fällen, filtrirt und versetzt mit essigsaurem Natron. Es fällt phosphorsaures Eisenoxyd nieder, welches man durch Filtration trennt, auswäscht, mit Zink reducirt und mit Chamäleon bestimmt. Der grössere Theil der Phosphorsäure ist als phosphorsaurer Kalk und Baryt in Essigsäure gelöst. Aus dieser Lösung kann man die Phosphorsäure, nach Pincus, mit essigsaurem Uranoxyd fällen; oder man kann mit essigsaurem Bleioxyd fällen, und das dreibasisch-phosphorsaure Bleioxyd nach dem Auswaschen glühen, und nach Gewicht bestimmen.

Ausgelaugte Holzasche.

§. 161.

Die ausgelaugte Holzasche wird als ein Düngemittel für Wiesen vielfach angewendet. Sie enthält viel kohlensauren Kalk, dann phosphorsauren Kalk und etwas Kali. Letzteres rührt von dem nicht zersetzten Antheile von jenem bekannten Doppelsalze von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Kalk her. Die Bestimmung des Kalis und der Phosphorsäure, welche den eigentlichen Düngwerth abgeben, würde hier unsere Arbeit sein.

Zunächst muss eine richtige Probe gezogen werden, damit man den Mittelwerth des ganzen Vorrathes erhalte. Die gröberen Theile müssen zerklopft, und aus dem gröblichen Pulver diejenige Menge genommen werden, welche zur Analyse bestimmt wird. Sehr feines Pulver ist nicht absolut nothwendig, da sich die bezüglichen Stoffe leicht in Säuren lösen.

Kohlensaurer Kalk und kohlensaures Kali werden im Ganzen, wie bei der Asche, durch Normalsalpetersäure bestimmt, indem man in einer überschüssigen aber gemessenen Menge dieser Säure löst, dann filtrirt und auswäscht, und im Filtrat den Ueberschuss der Säure mit Normalkali bestimmt.

Aus der Flüssigkeit fällt man den Kalk vollständig mit kohlensaurem Natron, wäscht aus und bestimmt ihn ebenfalls mit Normalsalpetersäure. Durch Abzug erhält man das kohlensaure Kali. Eine andere Kaliverbindung als die kohlensaure kann in der ausgewaschenen Asche nicht vorhanden sein.

Das Kali kann man direct bestimmen, wenn man die ausgelaugte Asche in reiner Salzsäure löst, wobei man nur einen kleinen Ueberschuss anwendet, dann mit kohlensaurem Ammoniak den Kalk und das Eisenoxyd fällt, filtrirt, das Filtrat in einer Platinschale eindampft und glüht. Es bleibt Chlorkalium zurück. Kochsalz kann in diesem Falle nicht vorhanden sein. Das Chlorkalium bestimmt man mit Zehntelsilberlösung und chromsaurem Kali.

Das Kali kann man auch als Weinstein bestimmen. Man löst die Holzasche in möglichst wenig Salpetersäure, und fällt sogleich kochend mit kohlensaurem Natron ebenfalls ohne grossen Ueberschuss, bis rothes Lackmuspapier eben gebläuet wird. Man filtrirt, sättigt das überschüssige kohlensaure Natron mit Weinsteinsäure, setzt doppelt weinsteinsaures Natron zu und dampft zur Trockenheit ab, wie S. 135 beschrieben wurde. Die trockne Salzmasse zieht man mit kaltgesättigter Weinsteinlösung aus, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht saurer ist, als die Weinsteinlösung selbst. Den ausgewaschenen Weinstein titrirt man mit Normalkali oder Natron.

Die Phosphorsäure bestimmt man, wie bei der rohen Asche so eben gezeigt wurde.

1 Grm. ausgelaugte Holzasche wurde in Salzsäure gelöst, mit reinem und kohlensaurem Ammoniak gefällt, filtrirt, zur Trockne eingedampft und zur Vertreibung des Salmiaks geglüht. Die Salzmasse in Wasser gelöst und mit Zehntelsilberlösung titrirt, erforderte 10,1 CC. Zehntelsilberlösung. Berechnet man dieses auf kohlensaures Kali, indem man mit 0,006911 multiplicirt, so ergeben sich 0,0698 Grm. = 6,98 Proc. kohlensaures Kali.

1 Grm. derselben ausgelaugten Holzasche mit Salzsäure zur Trockne gebracht, gelöst, filtrirt und mit $\frac{1}{10}$ Silberlösung gemessen erforderten davon 108 CC.

Ziehen wir die dem Chlorkalium entsprechenden 10,1 CC. Zehntelsilberlösung von der Gesammtsumme der 108 CC. ab, so bleiben 97,9 CC. Zehntelsilberlösung als dem Chlorcalcium resp. kohlensaurem Kalk entsprechend. Diese mit 0,0050 multiplicirt geben 0,4895 Grm. = 48,95 Proc. kohlensauren Kalk.

0,5 Grm. ausgelaugte Holzasche in Salzsäure gelöst, mit Aetzammoniak gefällt, filtrirt, dann der Kalk mit kleesaurem Ammoniak gefällt, und der kleesaure Kalk mit Chamäleon titrirt, erforderten 24,4 CC. Chamäleon, dessen Titre war: 1 Grm. Eisendoppelsalz = 14 CC.

Die 24,4 CC. Chamäleon stellen also $\frac{24,4}{14} = 1,7428$ Grm. Eisendoppelsalz vor. Und diese mit 0,12755 (nämlich 1 At. kohlensauren Kalk dividirt durch 2 At. Eisensalz oder $\frac{50}{392}$) multiplicirt, geben 0,241 Grm. = 48,2 Proc. kohlensauren Kalk, was mit der Silberanalyse genügend stimmt.

Rübenasche.

§. 162. Die Rübenasche enthält kohlensaures Kali und etwas kohlensaures Natron. Wegen ihres Kaligehaltes spielt sie in der Fabrikation des Salpeters aus Natronsalpeter eine grosse Rolle. Aus diesem Grunde muss man ihre Zusammensetzung genau kennen. Der Gang der Analyse ergiebt sich am vollständigsten aus einer wirklichen Analyse.

Die Rübenasche stellt schwarze Klumpen dar, in denen die löslichen Salze mit Kohle und kohlensaurem Kalk vermischt sind.

Es wurden 100 Grm. derselben genau abgewogen und mit destillirtem Wasser erwärmt und dann auf ein Filtrum gebracht, dessen Trichter auf einer Litreflasche stand. Es wurde mit heissem destillirten Wasser ausgewaschen, bis die Litreflasche gefüllt war. So waren 1000 CC. Lösung erhalten, von denen 100 CC. = 10 Grm. roher Rübenasche waren. Die Flüssigkeit reagirte alkalisch bis zu Ende, und es ist nicht möglich die Rübenasche durch Wasser ganz zu erschöpfen, weil in der Kohle ein schwer lösliches Doppelsalz von kohlensaurem Kali und Kalk enthalten ist, was sich nur sehr langsam zersetzt. Die Auswaschung mit

dem zehnfachen Gewichte Wasser musste für alle praktischen Zwecke als genügend erscheinen.

1) 100 CC. der Lösung wurden zur Trockne verdampft, stark erhitzt und dann mit der Schale, nachdem sie in einer Glocke mit Chlorcalcium erkaltet war, gewogen.

Schale mit Salzen	83,889 Grm.
Schale allein...........	76,160 „
Inhalt der Schale........	7,729 Grm.

oder 77,29 Procent lösliche Salze.

2) 100 CC. der Lösung wurden mit Normalsalpetersäure und Lackmus roth titrirt und 78,4 CC. Normalsalpetersäure verbraucht.

3) 100 CC. der Lösung wurden mit Salzsäure übersättigt, mit Chlorbaryum gefällt, und der schwefelsaure Baryt geglüht und gewogen. Er wog 0,6865 Grm. = 0,23553 Grm. Schwefelsäure oder 2,3553 Proc. Schwefelsäure.

4) 10 CC. der Lösung wurden mit Salpetersäure beinahe neutralisirt, dann chromsaures Kali zugesetzt und mit Zehntelsilberlösung das Chlor ausgemessen. Es wurden 34,52 CC. davon verbraucht. Diese betragen 34,52 × 0,003546 = 0,10544 Grm. Chlor, und da diese in 10 CC. oder 1 Grm. Rübenasche enthalten waren, so beträgt der Chlorgehalt 10,544 Proc.

5) 100 CC. der Lösung wurden zum Kochen erhitzt, und durch hineingestreute Weinsteinsäure gerade gesättigt. Die Weinsteinsäure war in gleicher Menge auf den beiden Wagschalen vertheilt, so dass die Wage vor dem Versuche im Gleichgewicht stand. Die Sättigung geschah aus der einen Wagschale. Als die Sättigung eingetreten war, wurde aus der andern Wagschale so viel Weinsteinsäure weggenomman, dass die Wage wieder ins Gleichgewicht kam, und diese Weinsteinsäure zu der gesättigten Flüssigkeit gesetzt, gelöst und das Ganze zur Trockne gebracht. Die erkaltete Salzmasse wurde in gesättigter Weinsteinlösung aufgeweicht, auf ein Filtrum gebracht und so lange mit Weinsteinlösung ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr saurer war, als die reine Weinsteinlösung, nämlich bis 10 CC. des Filtrats von 6 Tropfen Normalkali gebläuet wurden. Der Niederschlag wurde in eine Porzellanschale gebracht, Lackmus zugesetzt und mit Normalkali gesättigt. Es wurden 78,2 CC. Normalkali verbraucht. Diese entsprechen 78,2 × 0,04711 = 3,684 Grm. Kali = 36,84 Proc. wasserleerem Kali.

Aus diesen Thatsachen lässt sich die Zusammensetzung der löslichen Bestandtheile in folgender Art finden:

6) Da Schwefelsäure mit Kali das am schwersten lösliche Salz bildet, so ist die Schwefelsäure als ganz an Kali gebunden zu berechnen. Aus Nr. 3 fanden wir 2,3553 Proc. Schwefelsäure, diese verbinden

sich nach den Tabellen mit 2,7737 Grm. Kali zu 5,129 Grm. schwefelsaurem Kali.

Schwefelsaures Kali 5,129 Proc.

7) Das mit der Schwefelsäure verbundene Kali (2,7737 Grm.) geht an der ganzen Summe des Kalis, von 36,84 Proc. ab, und es bleiben noch 34,0663 Kali auf kohlensaures Kali zu berechnen. In Nr. 2 ist die ganze Alkalität des Kalis = 78,4 CC. gefunden worden, und in Nr. 5 ist die Säure des Weinsteins zu fast der gleichen Zahl oder 78,2 CC. Normalkali gefunden worden. Es würde also der ganze Kaligehalt als kohlensaurer vorhanden sein können, wenn keine Schwefelsäure vorhanden wäre; um so viel mehr kann der Rest des Kalis als kohlensaurer angenommen werden.

34,0663 Grm. Kali geben aber 49,975 Grm. kohlensaures Kali = 49,975 Proc.

8) Da wir über den ganzen Kaligehalt disponirt haben, so kann das Chlor nur als Kochsalz vorhanden gewesen sein.
10,544 Proc. Chlor geben 17,388 Proc. Kochsalz.

9) Es sind also gefunden worden:

Schwefelsaures Kali . . .	5,129	Proc.
Kohlensaures Kali	49,975	„
Kochsalz	17,388	„
Zusammen . . .	72,492	Proc.

Nun sind aber feste Bestandtheile gefunden worden	77,29	Proc.
Zieht man ab	72,492	„
So bleibt übrig kohlensaures Natron	4,798	Proc.

Dass dies wirklich kohlensaures Natron sein muss, geht aus den übrigen Zahlen der Analyse hervor. Die ganze Alkalität war unter Nr. 2 = 78,4 CC. Normalsäure gefunden worden; und = 78,2 CC. für den Kaligehalt des Weinsteins, also bis auf 0,2 CC. dieselbe Zahl. Wir haben aber den Kaligehalt unter Nr. 6, der 2,7737 Grm. wog, genommen, und da die Alkalität vorhanden war (Nr. 2), so musste das Aequivalent kohlensaures Natron vorhanden gewesen sein.

2,774 wasserleeres Kali entsprechen 3,12 kohlensaurem Natron, so dass die Analyse für kohlensaures Natron die zwei Zahlen

1) durch Abzug vom Ganzen. . . . 4,798 Proc.,
2) durch Berechnung der Alkalität 3,12 „

gegeben hat.

Bedenkt man, dass das kohlensaure Natron der einzige nicht direct bestimmbare Körper ist, und dass alle Fehler sich in diesem Körper sammeln müssen, so ist diese Differenz von $1\frac{1}{2}$ Proc. im kohlensauren Natron

als nicht gross anzusehen. Nehmen wir das Mittel beider Zahlen, so enthält die Rübenasche in 100 Theilen:

Schwefelsaures Kali	5,129
Kohlensaures Kali	49,975
Kohlensaures Natron	3,659
Chlornatrium	17,388
Unlösliche Stoffe	23,849
	100

Pottasche.

Kohlensaures Kali.

§. 163. Wenn es sich ausschliesslich darum handelt, den Gehalt an kohlensaurem Kali zu bestimmen, so genügt das bereits (S. 71) beschriebene Verfahren. Man wägt $^1/_{10}$ At. = 6,911 Grm. Pottasche ab, löst sie in heissem Wasser auf und filtrirt in eine Kochflasche, indem man aussüsst, bis die ablaufenden Tropfen rothes Lackmuspapier nicht mehr bläuen. Man bringt die Flüssigkeit bis zum Kochen, setzt Lackmustinctur hinzu und misst das kohlensaure Alkali mit einer Normalsäure. In der Technik wird dazu gewöhnlich Schwefelsäure verwendet. Ich ziehe Salpetersäure vor, weil man, da diese sich auch auf Erden anwenden lässt, nur eine Titrestellung nothwendig hat. Es giebt hierbei nur zwei Verfahrungsarten. Entweder überschreitet man den Sättigungspunkt um eine ansehnliche Grösse, indem man die Säure bis zur nächsten ganzen Zehnerzahl der Cubikcentimeter auslaufen lässt, und dann nach völliger Austreibung der Kohlensäure mit Normalkali bis zum Eintreten der blauen Farbe zurückgeht. Es ist dies die schärfste Methode und früher ausführlich beschrieben.

Oder man setzt die Normalsäure nur so lange zu, bis ein einfallender Tropfen der Säure seine Stelle nicht mehr durch eine hellere Farbennüance kenntlich macht. Dies ist die alte Gay-Lussac'sche Methode und sie giebt für die Techniker hinreichend genaue Resultate.

Es kann nun noch die Bestimmung anderer Bestandtheile verlangt werden, und zwar zunächst Schwefelsäure und Chlor.

Schwefelsäure.

Die Schwefelsäure wird durch die Restmethode (S. 105) bestimmt.

Wenn das angewendete Normalkali frei von Schwefelsäure war, so kann man die obige Flüssigkeit dazu verwenden.

Man fällt mit einer überschüssigen gemessenen Menge von Normalchlorbaryum, dann mit kohlensaurem Ammoniak, erwärmt, filtrirt, und

bestimmt den im Niederschlage enthaltenen kohlensauren Baryt mit Normalsalpetersäure und Normalkali. Zieht man die verwendeten Cubikcentimeter Normalsalpetersäure, nachdem bereits das Normalkali abgezogen ist, von den Cubikcentimetern Chlorbaryumlösung ab, so giebt der Rest der Cubikcentimeter, nach Nr. 46 der Tabellen, die wasserleere Schwefelsäure, oder mit 0,08711 multiplicirt das schwefelsaure Kali.

Chlor.

Man wägt 1 Grm. Pottasche ab, löst in heissem Wasser, filtrirt und süsst aus. Im Filtrat sättigt man das kohlensaure Kali mit Salpetersäure, bis die Flüssigkeit nur noch schwach alkalisch ist, setzt einige Tropfen chromsaure Kalilösung zu, und bestimmt das Chlor (nach S. 317) mit Zehntelsilberlösung. Zur Berechnung dient die Nummer 127 der Tabellen auf Chlor, oder Nummer 129 (S. 314) auf Kochsalz, als welches das Chlor in der Pottasche angenommen wird.

Kieselerde kann nur nach Gewicht bestimmt werden. Man übersättigt eine gewogene Menge Pottasche mit Salzsäure, dampft zur Trockne ein, löst in Salzsäure und bestimmt die Kieselerde nach dem Verbrennen des Filters in bekannter Weise.

Kalk und Bittererde.

In der Pottaschenlösung ist etwas Kalk enthalten; derselbe kann nicht aus der alkalischen Lösung mit Kleesäure gefällt werden, sondern man muss erst das Kali mit Essigsäure abstumpfen. Der kleesaure Kalk kann mit Chamäleon bestimmt werden.

Die Hauptmenge des Kalkes ist in dem in Wasser unlöslichen Reste enthalten.

Man löst denselben in Salzsäure durch Kochen auf, wobei Eisen- und Manganoxyd ebenfalls gelöst werden, versetzt mit Ammoniak, um das Eisenoxyd zu fällen, filtrirt vom Eisenoxyd ab und fällt den Kalk mit kleesaurem Ammoniak. Der gewaschene kleesaure Kalk wird mit Chamäleon auf seine Kleesäure (S. 167) gemessen. Im kleesauren Kalk ist der Wassergehalt wandelbar, aber nicht die Kleesäure.

Die Verbindung ist immer neutral.

Aus dem Filtrate vom kleesauren Kalke fällt man die Bittererde mit phosphorsaurem Natron und bestimmt sie dem Gewichte nach.

Eisenoxyd.

Der Eisenoxydniederschlag aus der vorigen Bestimmung wird vom Filtrum mit warmer Salzsäure gelöst, in die Zinkflasche filtrirt, und nach der Reduction zu Oxydul mit Chamäleon gemessen (S. 163).

Manganoxyd.

Der Gehalt daran ist nur sehr klein, jedoch durch die blaue Farbe der gewöhnlichen Pottasche angezeigt.

Man wäge eine grössere Menge Pottasche, etwa 10 Grm. ab, löse, filtrire nach einigen Stunden und wasche aus. Das getrocknete Filtrum wird im Platintiegel geglüht. Der Rückstand enthält das Mangan als Oxyd Mn_2O_3.

Man kocht den Rückstand mit starker Salzsäure in dem auf S. 237 beschriebenen Apparate, leite das entwickelte Chlor in Jodkalium und bestimme das freie Jod mit $\frac{2}{10}$ unterschwefligsaurem Natron (S. 244).

Schwefelkalium.

Einige Pottaschen enthalten Schwefelkalium, welches durch eine gelbliche oder röthliche Färbung verrathen wird.

Man löse die Pottasche in viel Wasser, filtrire in eine weite Kochflasche, übersättige mit Essigsäure und bestimme den Schwefelwasserstoff mit Zehnteljodlösung (S. 259).

Soda.

§. 164. Die Sodaanalyse hat von der Maassanalyse die grösste Hülfe erhalten, indem man fast alle zu stellenden Fragen durch diese Methode schnell und sicher lösen kann.

Einige Fragen interessiren in gleicher Art den Fabrikanten und Consumenten, andere mehr den Fabrikanten allein.

Die bedeutendste Frage ist immer der Gehalt an kohlensaurem Natron. Gewöhnlich kommt es nicht darauf an, den Gehalt an Aetznatron zu bestimmen, da bei den Anwendungen der Soda zur Seifenbereitung, zum Darstellen von Natronsalzen mit anderen Säuren, der Gehalt an Aetznatron in Wirkung ganz gleich dem kohlensauren Natron ist.

Die reine alkalimetrische Bestimmung geschieht in den Fabriken fast allgemein durch Normalschwefelsäure, die man auf eine titrirte Lösung von reinem kohlensauren Natron stellt. Das dazu verwendete kohlensaure Natron stellt man sich am leichtesten aus einem doppelt kohlensauren Natron dar, welches selbst keine Reaction auf Chlor und Schwefelsäure giebt. Man erhitzt dieses Salz in einem Metallgefässe, von Platin, Silber oder Schmiedeeisen bis nahe zum Glühen und wägt sich sogleich Mengen von 53 Grm. ab, die man zum ferneren Gebrauche in weithalsigen Gläsern (Opodeldocgläsern) aufbewahrt. Man kann also auf viele

Jahre hin die zu Grunde liegende Normalflüssigkeit stets in absolut gleicher Stärke erhalten. Die abgewogenen Mengen mögen später Wasser anziehen oder nicht, sie bleiben ihrem Werthe nach gleich dem Zustande der ersten Abwägung. Von je einem dieser Gläser, welches 53 Grm. reines und wasserfreies kohlensaures Natron enthält, bringt man den Inhalt in eine Litreflasche, setzt destillirtes Wasser zu, löst und füllt bei 14° R. bis zur Marke an. Diese Flüssigkeit muss in gut verstopften Gläsern, am besten im Keller, aufbewahrt werden, damit sie nicht durch Verdunstung stärker werde.

Die zu prüfende Soda wird zu 5,3 Grm. abgewogen, wo dann jeder Cubikcentimeter Normalsäure 1 Proc. reines kohlensaures Natron anzeigt. Besitzt man gute, in fünftel Cubikcentimeter getheilte, Büretten, so wägt man auch 2,65 Grm. Soda ab, und jeder Cubikcentimeter Normalsäure ist dann gleich 2 Proc. kohlensauren Natrons.

Da in den Sodafabriken die täglichen Analysen von einem gewöhnlichen Arbeiter ausgeführt werden, so ist die im ersten Theile beschriebene Methode der Alkalimetrie, erst mit Säure etwas zu übersättigen, die Kohlensäure weg zu kochen und dann mit Aetzkali rückwärts den Ueberschuss der Säure zu bestimmen, weniger beliebt. Es erlangen jedoch diese Arbeiter, die durch keine Speculationen abgezogen werden, durch Uebung eine solche Sicherheit im Erkennen, dass ihre Analysen genügend genau sind.

Handelt es sich darum, den Gehalt an ätzendem Alkali zu bestimmen, so bedient man sich der im ersten Theile S. 73 beschriebenen Methode.

Man löst die Soda in viel warmem destillirten Wasser, fällt mit einem Ueberschusse von Chlorbaryum und filtrirt. Das Filtrat alkalimetrisch mit Normalsäure gemessen giebt den Gehalt an Aetznatron, welches als Natronhydrat nach Nr. 3 der Tafeln berechnet wird. Der Niederschlag von kohlensaurem Baryt entspricht dem kohlensauren Natron und kann auch mit Normalsalpetersäure bestimmt werden. Gewöhnlich aber bestimmt man den ganzen Alkaligehalt in einer Operation und dann das Aetznatron nach der eben beschriebenen Methode. Man zieht die Cubikcentimeter Normalsäure für das Aetznatron von den Cubikcentimetern der ganzen Alkalität ab, ehe man auf kohlensaures Natron berechnet.

In den Sodafabriken wird jetzt auch viele kaustische Soda dargestellt. Sie bietet dem Seifensieder den Vortheil, dass er durch eine blosse Lösung ohne Kalk sich eine Seifensiederlauge bereiten kann. Sie wird in gleicher Weise, wie eben beschrieben wurde, analysirt. Man zersetzt in warmer verdünnter Lösung mit Chlorbaryum, filtrirt, oder lässt warm absetzen, und titrirt gebrochene Mengen der Flüssigkeit mit Normalschwefelsäure. Die klare Flüssigkeit giebt den Gehalt an ätzendem Natron. Man berechnet nach Nr. 3 der Tabellen.

Eine gleich grosse Menge kaustischer Soda ohne Chlorbaryumzusatz mit Normalschwefelsäure gemessen, giebt den ganzen Gehalt an reinem und kohlensaurem Natron. Zieht man die dem Natronhydrat entspre-

chenden Cubikcentimeter Normalsäure vom Ganzen ab, so bleibt die dem kohlensauren Natron entsprechende Menge übrig. Da die Seifensieder den Preis ihrer Alkalien auf den Preis der Soda beziehen, so wird das Natronhydrat auch häufig nach Nr. 4 der Tabellen auf kohlensaures Natron berechnet. Da nun 40 Natronhydrat gleichwerthig mit 53 kohlensaurem Natron sind, so würde ein reines Hydrat oder 100 Hydrat gleich 132,5 kohlensaurem Natron sein und es könnte leicht vorkommen, dass eine kaustische Soda mehr wie 100 Proc. kohlensaures Natron vorstellte, was, so sonderbar es auch klingt, doch begreiflich ist. Gewöhnlich ist dafür gesorgt, dass der Seifensieder sich darüber kein Kopfbrechen zu machen kat, wie ein Körper mehr als 100 Proc. Substanz enthalten könne. Soll die kaustische Soda auf Natronhydrat berechnet werden, so hat man 4 Grm. abzuwägen; soll sie dagegen auf kohlensaures Natron berechnet werden, so müssen 5,3 Grm. abgewogen werden, wenn die Cubikcentimeter der Normalsäure Procente vorstellen sollen.

Es sind nur noch zwei Beimischungen der Soda zu besprechen, deren Bestimmung mehr den Fabrikanten interessirt, damit er aus den veränderten Verfahrungsarten auf die Wirksamkeit seiner Methode schliessen könne. Diese Substanzen sind Schwefelnatrium und unterschwefligsaures Natron.

Die Gegenwart des Schwefelnatriums erkennt man an dem Geruch nach Schwefelwasserstoff bei Uebersättigung mit Schwefel- oder Salzsäure, auch durch Betupfen eines mit frischer Lösung von Nitroprussidnatrium getränkten Papieres. Dieses Salz giebt mit alkalischen Schwefelmetallen eine nach der Concentration blaue, violette oder pfirsichblüthrothe Färbung. Zur Bestimmung des Schwefelnatriums bedient man sich auch dieses Körpers. Man stellt sich eine ammoniakalische Zinklösung (Zehntel-Normal) dar, und lässt davon in die Sodalösung fliessen, indem man ab und zu einen Tropfen der Lösung durch ein Filtrirpapier auf ein untergelegtes mit Nitroprussidnatrium getränktes zweites Papier durchdringen lässt. Sobald jede Färbung aufhört, ist das Schwefelnatrium gefällt. Oder mit alkalischer Bleilösung (S. 378 und 379).

Das Verfahren ist an einer andern Stelle begründet worden.

Ob zugleich unterschwefligsaures Natron vorhanden sei, erkennt man daran, dass eine mit Zinkvitriol gefällte Sodalösung im Filtrate nach Zusatz von Stärkelösung durch Jodlösung nicht sogleich blau gefärbt wird, sondern die Jodlösung eine Zeit lang ohne Veränderung aufnimmt. Durch die Zinkvitriollösung werden kohlensaures Natron, Aetznatron und Schwefelnatrium vollkommen zu kohlensaurem Zinkoxyd, Zinkoxydhydrat und Schwefelzink gefällt, das unterschwefligsaure Natron wird nicht zersetzt oder das unterschwefligsaure Zinkoxyd wenigstens nicht gefällt. Die Bestimmung der unterschwefligen Säure geschieht mit Zehntel-Jodlösung nach dem S. 251 beschriebenen Verfahren.

Es dürften sich auch Schwefelnatrium und unterschwefligsaures Natron beide durch Jodlösung bestimmen lassen. Wenn man die Sodalö-

sung im verdünnten Zustande mit reiner Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, Stärkelösung zusetzt und nun mit Zehntel-Jodlösung die blaue Reaction der Jodstärke hervorruft, so hat man zugleich Schwefelwasserstoff und unterschweflige Säure bestimmt. Fällt man nun eine zweite gleiche Portion Soda mit Zinkvitriol und filtrirt, so bestimmt man im Filtrat mit Jodlösung nur die unterschweflige Säure. Indem man die Zahl der Cubikcentimeter der letzten Messung von jener ersten abzieht, bleibt die Menge Jodlösung übrig, die auf Schwefelnatrium zu berechnen ist. Man vermeidet dadurch die Anwendung des Nitroprussidnatriums und eine Tüpfeloperation.

Alle Sodasorten enthalten etwas unzersetztes Kochsalz und Glaubersalz.

Den Chlorgehalt bestimmt man in einer kleinen Menge Soda durch Neutralisiren mit reiner Salpetersäure und Bestimmen des Chlors durch Zehntel-Silberlösung und chromsaures Kali (S. 317). Wägt man 0,585 Grm. Soda ab, so sind die Cubikcentimeter der Zehntel-Silberlösung Procente von Kochsalz.

Um der Neutralität der zu prüfenden Lösung sicher zu sein, kann man mit Zinkvitriol oder Bittersalz fällen, wo dann alle alkalischen Eigenschaften in den Niederschlag übergehen. Im Filtrat bestimmt man dann das Chlor.

Um bei allen diesen Filtrationen nicht auswaschen zu müssen, filtrirt man aus der 300 CC. Flasche nur 100 CC. ab, und nimmt dann die Zahl der gebrauchten Cubikcentimeter dreimal.

Die Schwefelsäure bestimmt man nach der S. 105 beschriebenen Methode. Als Flüssigkeit kann man die normale Chlorbaryumlösung anwenden, indem man 122,09 Grm. krystallisirtes Chlorbaryum zu einem Litre löst, und davon der Sodalösung so lange zusetzt, bis die alkalische Reaction verschwunden ist, was man durch rothes Lackmuspapier prüft. Man lässt nun sogleich nach Zusatz von Lackmus die Normalsalpetersäure und dann das Normalkali in bekannter Weise unter Kochen hinzu, bis die blaue Farbe wieder hergestellt ist. Zieht man von der angewendeten Menge Normalchlorbaryumlösung die verwendete Menge Salpetersäure nach Abzug des Normalkali ab, so entspricht der Rest der Schwefelsäure. Will man sie auf wasserleere Schwefelsäure berechnen, so dient dazu Nr. 46 der Tafeln; will man sie als trockenes schwefelsaures Natron, als welches sie vorhanden ist, berechnen, so ist 1 CC. Normalchlorbaryumlösung = 0,071 Grm. trockenen schwefelsauren Natrons.

Rohe Soda oder Schmelze.

§. 165. Da die richtige Leitung des Schmelzprocesses im Sodaofen die wichtigste Arbeit des Sodafabrikanten ist, so hat er ein grosses Interesse, sich

von der Güte des ersten Rohproductes zu überzeugen. Es müssen deshalb alle Schmelzen auf ihren Gehalt untersucht werden. Man pulverisirt die Schmelzen ganz fein und wägt davon eine entsprechende Menge ab, bringt sie in eine Litreflasche und füllt bis zur Marke mit kaltem destillirten Wasser an. Die Flasche wird unter öfterem Umschütteln 8 bis 10 Stunden stehen und dann der Niederschlag absetzen gelassen. Aus der Litreflasche giesst man eine gemessene Menge der Lösung ab und titrirt ihren Alkaligehalt durch Normalschwefelsäure. Eine andere Menge der klaren Flüssigkeit giesst man in eine Messflasche ab, versetzt mit Essigsäure zu einem kleinen Ueberschusse, setzt Stärkelösung zu und bestimmt den Schwefelwasserstoffgehalt durch Zehntel-Jodlösung. Man berechnet auf Einfach-Schwefelnatrium, $NaS = 39$, und es entspricht also 1 CC. Zehntel-Jodlösung einem Gehalte von 0,0039 Grm. Schwefelnatrium. Gewöhnlich werden nur diese beiden Bestandtheile bestimmt. Das trockene kohlensaure Natron beträgt in guten Schmelzen 33 bis 36 Proc. Da die unterschweflige Säure nur durch Oxydation von Schwefelnatrium entsteht, so ist bei dieser ersten Untersuchung davon wenig oder nichts vorhanden.

Wenn man 10,6 Grm. (nämlich zweimal 5,3 Grm.) Schmelzepulver abwägt, und aus der Litreflasche $^1/_2$ Litre zur Bestimmung des kohlensauren Natrons abgiesst, so ist darin der Gehalt von 5,3 Grm. Schmelze enthalten und jeder Cubikcentimeter Normalsäure ist gleich 1 Proc. reinen kohlensauren Natrons.

Zieht man aber nur 250 CC. Lösung heraus, so ist darin der Gehalt von 2,65 Grm. Schmelze und jeder Cubikcentimeter Normalsäure stellt 2 Proc. kohlensaures Natron vor. Dieselben Bedingungen kann man auch durch andere Mengen Pulver und andere Maassflaschen erreichen, ohne dass sich das Resultat ändert.

In einer gut geführten Sodafabrik sollen die Normalflüssigkeiten von dem Principal oder dem Chemiker des Etablissements selbst angefertigt und beim Gebrauche ganz dem Zutritt der gewöhnlichen Arbeiter entzogen sein. Die Normalschwefelsäure kann in grossen Ballons oder in cylindrischen Flaschen aufbewahrt werden, und direct durch einen Heber in die Ab- und Zuflussbürette gelangen. Die Bürette selbst ist oben durch eine im Kork sitzende dünne Glasröhre geschlossen, die mit einer Kautschukröhre mit dem Luftraume des Ballons im Zusammenhange steht. Der Ballon ist am besten in einem verschlossenen Schranke enthalten, wodurch er zugleich den Einwirkungen der Menschen und der Wärme entzogen ist. Die Röhren gehen durch passende Oeffnungen in dem Boden oder den Seiten des Schrankes. Die obere Mündung der Bürette ist in einer Weise mit dem Kautschukrohre verbunden, dass sie ohne sichtbare Verletzung nicht geöffnet werden kann.

In dieser Art kann sich der Vorsteher des Geschäftes die Sicherheit verschaffen, dass bis zu seinem freiwilligen Zutreten in der Mischung der Maassflüssigkeiten nichts geändert werden kann. In jedem Falle ist diese

Ueberzeugung sehr angenehm, und wer davon freiwillig absieht, muss sich die Folgen selbst beimessen.

Analyse der Sodarohlauge aus dem Klärselkessel vom 6. August 1858 der Fabrik Rhenania bei Aachen.

Die Rohlauge war mir vom Hrn. Director Hasenclever übersandt worden.

1) Specifisches Gewicht bei 14° R. 1,252.
2) 10 CC. Rohlauge in einer Platinschale eingedampft und bis zum schwachen Glühen erhitzt, hinterliessen 3,11 Grm.; 1 Litre enthält also 311 Grm. festen Rückstand.
3) Der eingedampfte Rückstand von 2) mit Normal-Salpetersäure gemessen erforderte 56,2 CC. In dieser Menge ist das Schwefelnatrium mit einbegriffen.
4) 10 CC. Rohlauge mit Essigsäure neutralisirt und mit Zehntel-Jodlösung gemessen, erforderten davon 6,82 CC.
5) 10 CC. Rohlauge mit schwefelsaurem Zinkoxyd gefällt, das Filtrat mit Stärke und Zehntel-Jodlösung gemessen, erforderten 2,44 CC. davon.
6) 10 CC. Rohlauge mit Essigsäure beinahe gesättigt, dann mit chromsaurem Kali und Zehntel-Silberlösung gemessen, erforderten davon 11,4 CC.
7) 10 CC. Rohlauge mit Salzsäure gesättigt, dazu 13 CC. Normalchlorbaryumlösung, und dann das Ganze mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, filtrirt und ausgewaschen. Der kohlensaure Baryt war gleich 12,6 CC. Normalsalpetersäure.

Aus diesen Daten, welche sämmtlich, bis auf die zur Controle dienende Bestimmung der Summe der Bestandtheile, durch maassanalytische Operationen erhalten, berechnet sich die Zusammensetzung der Rohlauge in der folgenden Art.

Aus 5) 2 Atome wasserleeres unterschwefligsaures Natron wiegen 158. 1 CC. Zehntel-Jodlösung ist also = 0,0158 Grm. unterschwefligsaures Natron. Die in 5) gefundenen 2,44 CC. sind also = 0,0385 Grm. unterschwefligsaures Natron.

Aus 4) Die 2,44 CC. Zehntel-Jodlösung aus 5) von den in 4) gefundenen 6,82 CC. abgezogen, lassen 4,38 Jodlösung, als dem Schwefelnatrium entsprechend. Das Atomgewicht des Schwefelnatriums ist 39, also ein CC. Zehntel-Jodlösung = 0,0039 Grm. Schwefelnatrium. 4,38 CC. Jodlösung sind also = 0,017 Grm. Schwefelnatrium.

Aus 3) Die 4,38 CC. Zehntel-Jodlösung aus 4) sind 0,438 CC. Normal. Diese von 56,2 CC. aus 3) abgezogen, lassen 55,76 CC. Normal-

salpetersäure als dem kohlensauren Natron entsprechend übrig. Diese mit 0,053 (Nr. 4 der Tafeln) multiplicirt, geben 2,955 Grm. kohlensaures Natron.

Aus 6) 11,4 CC. Zehntel-Silberlösung sind gleich 0,00585 × 11,4 = 0,0669 Grm. Kochsalz.

Aus 7) 13 weniger 12,6 lassen 0,4 CC. Normalchlorbaryumlösung als dem wasserleeren schwefelsauren Natron entsprechend. 0,4 × 0,071 geben 0,0284 Grm. schwefelsaures Natron.

Wir haben also gefunden:

Kohlensaures Natron . . .	2,955	Grm.
Kochsalz	0,0669	"
Schwefelsaures Natron . .	0,0284	"
Unterschwefligsaures Natron	0,0385	"
Schwefelnatrium	0,017	"
	3,1058	Grm.

Die Eindampfung gab 3,11 Grm.

1 Litre enthält die 100fache Menge der obigen Zahlen. Berechnet man die Bestandtheile auf Procente der trockenen Salzmasse, so hat man:

Kohlensaures Natron . . .	95,112	Proc.
Kochsalz	2,154	"
Schwefelsaures Natron . . .	0,913	"
Unterschwefligsaures Natron .	1,207	"
Schwefelnatrium	0,547	"

Man ersieht aus dieser Analyse, dass die erste Rohlauge schon mehr als 95 Proc. reines kohlensaures Natron enthält, und die gewöhnlichen Verunreinigungen, Kochsalz und Glaubersalz, in sehr kleinen Mengen vorkommen. Die Rohlauge enthielt eine gewisse Menge Aetznatron, welches aber bei der ersten Eindampfung zur Trockne in kohlensaures Natron übergegangen war.

Sodamutterlauge.

§. 166. Wenn die erste Lauge der Schmelze eingekocht wird, so scheidet sich das kohlensaure Natron mit 1 At. Wasser aus und dieses wird aus den Pfannen herausgekrückt. Die Pfanne wird mit neuer Schmelzelösung nachgefüllt und dieser Process mehrere Monate durchgeführt. Es häuft sich dadurch in derselben das ätzende Natron und das Schwefelnatrium an, während durch die grosse Anziehung des Aetznatrons zum Wasser nur sehr wenig kohlensaures Natron gelöst bleibt. Die Mutterlauge nimmt eine dunkel braunrothe Farbe an und sie enthält wesentlich Aetz-

natron, ein Ueberschwefelnatrium, von welchem die Farbe herrührt, und eine Verbindung von Schwefeleisen und Schwefelnatrium; ausserdem noch Kochsalz und Glaubersalz. Diese Rohlauge wird zur Darstellung eines unreinen Aetznatrons, sogenannte caustische Soda, verwendet, indem man sie mit einer entsprechenden Menge von salpetersaurem Natron einkocht und schmilzt, wodurch das Schwefelnatrium zu schwefelsaurem Natron umgesetzt wird. Es ist dadurch die braunrothe Farbe grösstentheils zerstört und nur das Eisenoxyd färbt das rohe Salz schwach gelb. Ob man vorher das Eisen durch Verdünnen mit Wasser und doppeltkohlensaures Natron, oder durch Sättigen mit Kohlensäure in den Brenngasen der Koaks ausscheiden wolle, in welchem Falle die Darstellung caustischer Soda nicht stattfindet, oder ob man nachher das Eisen durch Lösen und Eindampfen entfernen wolle, hängt von den Ansichten der Fabrikanten ab.

Eine solche Sodamutterlauge von einem zweimonatlichen Betriebe hatte das specifische Gewicht 1,468.

10 CC. dieser Mutterlauge wurden zu 500 CC. verdünnt und davon jedesmal 50 CC. zur Bestimmung der einzelnen Stoffe verwendet.

1) 50 CC. = 1 CC. der natürlichen Lauge mit ausgekochtem Wasser verdünnt, dann mit Essigsäure angesäuert und mit Jodlösung gemessen, erforderten 1,89 CC. Zehnteljodlösung. Nach Abzug von 0,914 CC. (aus 3) für unterschwefligsaures Natron) bleiben 0,976 CC. $\frac{1}{10}$ Jodlösung = 0,0038064 Grm. Schwefelnatrium in 1 CC.; also im Litre 3,8064 Grm.

2) 50 CC. der verdünnten Flüssigkeit mit Normalsalpetersäure zersetzt, erforderten 13,8 CC. Normalsalpetersäure. Davon gehen ab 0,0976 CC., weil das Schwefelnatrium ebenfalls alkalisch reagirt, und weil 0,976 CC. Zehntel-Jodlösung = 0,0976 Normal sind. Es bleiben also 13,702 CC. Normalsalpetersäure als das Maass des Aetznatrons. Berechnen wir dies als Hydrat ($NaO + Aq = 40$), so entsprechen diese 13,702 CC. 0,54808 Grm. Natronhydrat, oder 548,08 Grm. Natronhydrat in 1 Litre.

3) 50 CC. mit schwefelsaurem Zinkoxyd gefällt, dann filtrirt und das Filtrat mit Zehntel-Jodlösung titrirt, um das unterschwefligsaure Natron zu bestimmen, erforderten 0,914 CC. Zehntel-Jodlösung. Das wasserleere unterschwefligsaure Natron wiegt 63, und da 2 At. dieses Salzes auf 1 At. Jod kommen (S. 231), so entspricht 1 CC. Zehntel-Jodlösung 0,0126 Grm. wasserleerem unterschwefligsauren Natron; also obige 0,914 CC. = 0,0115164 Grm. unterschwefligsaurem Natron oder 11,5164 Grm. dieses Salzes im Litre.

4) 10 CC. der ursprünglichen Lauge wurden mit Natronsalpeter geschmolzen, in Wasser gelöst und ein Theil des ätzenden Natrons mit Salzsäure gesättigt, wodurch das Eisenoxyd vollkommen herausfiel. Dieses wurde durch ein Filtrum abgeschieden, in Salzsäure gelöst und nach Reduction mit Zink durch Chamäleon bestimmt. Es wurden 1,6 CC. Chamäleon verbraucht, von welchem 40 CC. = 1 Grm.

Eisendoppelsalz waren. Demnach ist 1,6 CC. Chamäleon $= \frac{1,6}{40}$ $= 0,04$ Grm. Eisensalz $= 0,0057$ Grm. metallischen Eisens $= 0,00896$ Grm. Einfach-Schwefeleisen in 10 CC. Rohlauge, also in 1 Litre 0,896 Grm. Schwefeleisen.

5) Die stark verdünnte Lauge gab mit Chlorbaryum eine kaum bemerkbare Trübung, sie enthielt also nur unmerkliche Spuren von kohlensaurem und schwefelsaurem Natron, welche nach bekannten Methoden, so wie auch das Kochsalz, bestimmt werden können.

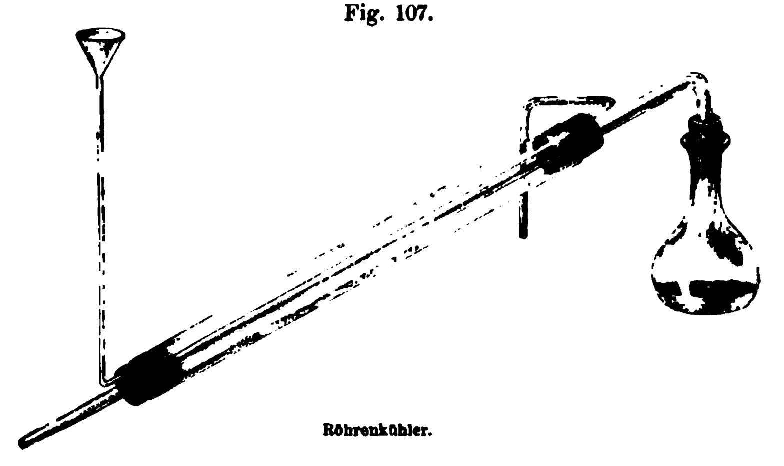
Gaswasser.

§. 167. Das Gaswasser ist eine ammoniakalische stinkende Flüssigkeit von wenig Farbe. Sie enthält als wesentlichen Bestandtheil Ammoniak, worauf sich ihre Verwerthbarkeit gründet, sodann etwas Schwefelammonium und unterschwefligsaures Ammoniak.

Das Ammoniak ist nicht alle in freiem Zustande, sondern ein kleiner Theil ist im gebundenen vorhanden. Das freie Ammoniak bestimmt man alkalimetrisch durch Normal-Salpetersäure. Man pipettirt 100 CC. ab, bringt sie unter die Bürette und sättigt allmälig mit Normal-Salpetersäure. Die Reaction nimmt man durch Bestreichen von empfindlichem Lackmuspapier vor, zunächst mit rothem, bis dies nicht mehr gebläuet wird, dann mit rothem und blauem zugleich, bis beide keine Veränderung mehr erleiden.

Um den ganzen Ammoniakgehalt zu finden, kann man sich der Destillation oder der Silbermethode bedienen. Zur Destillation kann man

Fig. 107.



Röhrenkühler.

sich des Apparates Fig. 107 bedienen. Eine wirkliche Ammoniakbestimmung zeigt das Verfahren am deutlichsten.

75 CC. eines stark gelblichen Gaswassers wurden in einer passenden Kochflasche in dem vorstehenden Apparate mit etwas Kalkmilch vermischt und der Destillation unterworfen. Das Ende der Kühlröhre war durch eine Kautschukröhre mit einem knieförmig gebogenen Glasrohre versehen, welches die Destillate bis nahe an den Boden der Vorlageflasche führte, welche etwas destillirtes Wasser enthielt. Die einzelnen fractionirten Destillate wurden mit Lackmustinctur versetzt und mit Normalkleesäure roth titrirt.

Es wurden verbraucht für das

erste	Destillat	von	0	—	26	CC.
zweite	„	„	26	—	27,5	„
dritte	„	„	27,5	—	27,6	„
vierte	„	„	27,6	—	27,61	„

Das fünfte Destillat wurde durch den ersten Tropfen Kleesäure roth, folglich war die Austreibung des Ammoniaks beendigt. Da aber mit blauer Lackmustinctur gearbeitet wurde, so mussten die sämmtlichen vereinigten Flüssigkeiten, welche 27,61 CC. Normalkleesäure erhalten hatten, mit Normalkali wieder blau gemacht werden. Dazu wurden 0,2 CC. Normalkali verbraucht, folglich ist das Maass des Ammoniaks, welches durch die vollständige Zersetzung des Gaswassers erhalten wurde, gleich 27,41 CC.; und diese sind gleich 27,41 mal 0,017 = 0,46597 Grm.

100 CC. würden demnach 0,621 Grm. und das Litre Gaswasser 6,21 Grm. Ammoniak enthalten.

Da das Gaswasser nur nach Maass angewendet wird, so war es nicht nothwendig, sein specifisches Gewicht zu bestimmen.

Die Silbermethode wird in der folgenden Art ausgeführt.

Man giebt 10 CC. Gaswasser in ein Porzellanschälchen, übersättigt mit reiner Salzsäure und dampft zur Trockenheit ab, entweder im Wasserbade oder Sandbade, oder in einem heissen Raume. Das trockne Salz kann man auf 120° C. erhitzen. Man löst in destillirtem Wasser, filtrirt in eine 100 oder 200 CC. Flasche, füllt bis zur Marke an, vermischt durch Schütteln und nimmt mit der Pipette einen beliebigen Theil heraus, den man mit chromsaurem Kali und Silber auf seinen Chlorgehalt prüft (S. 317).

Das Schwefelammonium bestimmt man durch Fällen mit einer alkalischen Zehntel-Zinklösung, bis Nitroprussidnatriumpapier nicht mehr pfirsichblüthroth gefärbt wird.

Das unterschwefligsaure Ammoniak bestimmt man dadurch, dass man das Schwefelammonium mit schwefelsaurem Zinkoxyd fällt, dann filtrirt, und im Filtrat mit Stärkelösung und Jodlösung die unterschweflige Säure bestimmt (S. 251). Der Titre der Jodlösung kann auf reines unterschwefligsaures Natron mit Stärkelösung genommen werden.

Gaswasser der Coblenzer Gasfabrik.

1) 20 CC. Gaswasser erforderten:

10,6 CC. Normal-Salpetersäure.

10,7 " " "

Mittel 10,65 CC. = 10,65 mal 0,017 = 0,18105 Grm. Ammoniak = 0,90525 Proc. freien Ammoniaks.

2) 10 CC. Gaswasser mit Salzsäure versetzt und zur Trockne gebracht, dann gelöst und zu 150 CC. verdünnt; davon 25 CC. abpipettirt, erforderten, mit chromsaurem Kali versetzt:

1) 13,5 CC. Zehntel-Silberlösung.

2) 13,5 " " "

Dies 6mal giebt 81 CC. Zehntel-Silberlösung = 0,1377 Grm. = 1,377 Proc. Ammoniak im Ganzen, das Schwefelammonium mit eingeschlossen.

3) 20 CC. Gaswasser mit alkalischer Zehntel-Zinklösung ausgefällt, bis Nitroprussidnatriumpapier keine Färbung mehr gab, erforderte:

1) 19 CC. Zehntel-Bleilösung.

2) 19,3 " " "

3) 19,4 " " "

Mittel 19,23 CC. Das Atomgewicht des Schwefelammoniums zu 34 gesetzt, giebt 19,23 × 0,0034 = 0,065382 Grm. (und 5mal genommen) = 0,327 Proc. Schwefelammonium.

4) 10 CC. Gaswasser, mit schwefelsaurem Zink gefällt, filtrirt, mit Stärkelösung und Zehntel-Jodlösung austitrirt, erforderten 3 CC. Zehntel-Jodlösung. Da die zehntel-unterschwefligsaure Natronlösung 24,8 Grm. im Litre enthält, also jeder CC. 0,0096 Grm. unterschweflige Säure (s. I, S. 383, Nr. 112), so entsprechen die 3 CC. Jodlösung 0,0288 Grm. = 0,288 Proc. unterschwefliger Säure.

Dolomit.

§. 168. Löse eine gewogene Menge Dolomit durch Erhitzen in Salzsäure und etwas Salpetersäure, verdünne und übersättige nach Zusatz von Salmiak mit Ammoniak. Fällt Eisenoxyd nieder, so wird es abgeschieden und in bekannter Art mit Chamäleon bestimmt (S. 163).

Aus dem Filtrat fälle den Kalk mit kleesaurem Ammoniak, lasse absetzen und filtrire. Den kleesauren Kalk bestimme mit Chamäleon (S. 167), aus dem Filtrate fälle die Bittererde mit kohlensaurem Natron durch Einkochen zur Trockne. Die aufgeweichte und mit heissem

Wasser ausgesüsste kohlensaure Bittererde bestimme alkalimetrisch mit Normal-Salpetersäure und schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak (Seite 103).

Pfannenstein.

§. 169. Er ist ein Gemenge von Kochsalz, Glaubersalz, Gyps, Bittersalz, kohlensaurer Kalkerde und Bittererde.

Von diesen Bestandtheilen hat nur Werth das Glaubersalz und Bittersalz. Man kann beide bestimmen, wenn man die Summe der Schwefelsäure und der Bittererde in den löslichen Bestandtheilen feststellt, wobei man allerdings gegen eine Beimischung von Gyps auf der Hut sein muss.

Man wäge etwa 5 Grm. des feingepulverten Pfannensteins ab und erhitze gelinde in einem Platintiegel. Man erhält so den Wassergehalt der ganzen Probe.

Man nimmt eine neue Menge Pfannenstein von gleicher Grösse, löst in destillirtem Wasser warm auf, filtrirt, wäscht aus und fällt den Kalk mit kleesaurem Ammoniak. Den kleesauren Kalk wäge man als kohlensauren oder man titrire ihn mit Chamäleon. S. 167.

Im Filtrat fälle die Bittererde mit phosphorsaurem Natron-Ammoniak und bestimme das Tripelsalz als pyrophosphorsaure Bittererde.

Im ferneren Filtrat fälle bei stark vorwaltender Salzsäure die Schwefelsäure mit Chlorbaryum. Man erhält die Schwefelsäure als schwefelsauren Baryt. Es zeigt sich nun sogleich, ob die Schwefelsäure für die Bittererde gerade recht ist, nachdem man die kleine Menge des Kalkes bereits mit der entsprechenden Menge Schwefelsäure abgezogen hat, und ob noch schwefelsaures Natron im Gemenge vorhanden ist. In dieser Art erfährt man die technisch wichtigen Bestandtheile des Pfannensteins.

Zu einer vollständig richtigen Analyse bestimmt man ebenfalls erst den Wassergehalt. Eine neue Menge Pfannensteinpulver zieht man vollständig mit Wasser aus und erhält auf dem Filtrum die unlöslichen Bestandtheile kohlensauren Kalk, Bittererde, Eisenoxyd und zuweilen Manganoxyd. Diese werden wie bei den alkalischen Mineralwassern getrennt.

Die löslichen Bestandtheile können Glaubersalz, Kochsalz, Gyps und Bittersalz enthalten.

Schwefelsäure, Kalk und Bittererde sind schon oben aufgefunden worden. Wir haben nur noch das Natron und Chlor zu bestimmen. Man nimmt eine neue Menge des Pfannensteins, zerreibt ihn mit Barythydrat und kocht etwas auf. Durch den Zutritt der Luft fällt leicht die kleine Menge ätzenden Barytes und Kalkes als kohlensaure Salze nieder. Man filtrirt, sättigt mit Salzsäure und dampft zur Trockenheit ein. Das Chlor bestimmt man mit Zehntel-Silberlösung; es gilt jedoch diese Bestimmung nur für das Natron und nicht für Chlor, falls Glaubersalz im Pfannen-

stein ist, weil der Aetzbaryt das schwefelsaure Natron causticirt und dies nachher noch Salzsäure aufgenommen hat.

Die Bestimmung des Chlors geschieht einfach dadurch, dass man das Pfannensteinpulver mit wenig chlorfreiem kohlensauren Natron kocht, filtrirt, beinahe abstumpft und das Chlor mit Zehntel-Silberlösung titrirt.

Rohes Kochsalz.

§. 170.

1) Bestimmung des Wassergehalts durch gelindes Erhitzen des feingepulverten Salzes nicht bis zum Glühen im bedeckten Tiegel.
2) Kalk fällt man kleesauer und titrirt die kleine Menge kleesauren Kalkes mit Chamäleon. S. 167.
3) Die Schwefelsäure fällt man aus der sauren Lösung mit Chlorbaryum und bestimmt den geglühten schwefelsauren Baryt.
4) Bittererde aus dem Filtrat von 2 mit phosphorsaurem Natron-Ammoniak und Wägen des Niederschlags im geglühten Zustande.
5) Chlor pflegt nicht bestimmt zu werden. Jedoch kann man das Kochsalz rein darstellen. Man reibt das rohe Salz mit Barytkrystallen an, verdünnt, kocht etwas auf, lässt allenfalls stehen, bis der Aetzbaryt kohlensauer niedergefallen ist, filtrirt und verdampft in der Platinschale zur Trockne. Das Gewicht des Salzes ist das des reinen Kochsalzes.

Salpeter.

§. 171.

Für die directe Bestimmung der Salpetersäure giebt es bis jetzt noch keine zuverlässige und leichte Methode, indem das beschriebene Verfahren der Messung durch Eisenoxydulsalze sowohl nach unsern, als auch nach Abel und Bloxam's*) Versuchen nicht immer gleichbleibende Resultate giebt. Die Werthbestimmung des Salpeters besteht demnach wesentlich in der Bestimmung seiner Verunreinigungen, die in Chlor, Schwefelsäure, Kalk bestehen können.

Vorausgesetzt, dass das zu untersuchende Salz ganz in Wasser löslich sei, hat man erst seinen Gewichtsverlust durch Schmelzen im Platintiegel zu bestimmen. Man wägt 5 oder 10 Grm. ab, und schmilzt in einem Platin- oder Silbertiegel, auch in einer Platinschale, wobei weder ein Verglimmen von organischen Stoffen, noch ein Verknistern von Kochsalz stattfinden darf.

Die geschmolzene Masse löst man in heissem destillirten Wasser

*) Quarterly Journ. of the chemical Society. Vol. IX.

und prüft sie auf ihre Neutralität. Sie muss neutral sein. Man verdünnt sie zu 500 CC. und nimmt zu jedem Versuche 100 CC., die dann gleich 1 oder 2 Grm. Salz.

In einer Portion bestimmt man das Chlor mit chromsaurem Kali und Zehntel-Silberlösung. Man berechnet auf Kochsalz. Wenn die Reactionen Schwefelsäure nachgewiesen haben, so bestimmt man diese durch die Restmethode mit Chlorbaryum (S. 105).

Kalk fällt man entweder mit kohlensaurem Natron und bestimmt den ausgewaschenen Niederschlag mit Normalsalpetersäure (S. 84), oder man fällt mit kleesauren Salzen und bestimmt durch Chamäleon (S. 167).

Wenn die Menge sehr klein ist, so kann man auch im kohlensauren Zustande fällen, auswaschen, in Salzsäure lösen, zur Trockne abdampfen. und dann mit chromsaurem Kali und Zehntel-Silberlösung das Chlor bestimmen, welches man dann auf Kalk berechnet.

Wenn Schwefelwasserstoff und kohlensaures Natron keine Niederschläge geben, auch Chlor und Schwefelsäure berücksichtigt und bestimmt sind, so können andere als salpetersaure Alkalien nicht vorhanden sein. Es ist jedoch nicht entschieden, ob salpetersaures Kali oder Natron vorhanden ist. Dies kann aber überhaupt durch eine Bestimmung der Salpetersäure nicht ermittelt werden und es muss eine Kalibestimmung eintreten.

Zur Bestimmung der Salpetersäure allein in vielen technischen Operationen reicht die S. 191 beschriebene Methode aus. Man löst die salpetersaure Verbindung in einer Mischung von 80 Volum Wasser und 20 Volum concentrirter Schwefelsäure, und setzt die Eisenvitriollösung unter Erwärmen bis zu 70 bis 80° C. hinzu, bis die olivengrüne Farbe nicht mehr sogleich verschwindet.

In einem besondern Falle war 1 Grm. Kalisalpeter = 36 CC. Eisenlösung, und 1 Grm. Natronsalpeter = 42,6 CC. Berechnet man nach dem Natronsalpeter den Kalisalpeter, so hätte man 36,2 CC. verbrauchen müssen, was eine genügende Uebereinstimmung ist.

Knochen, Phosphorit, Apatit.

§. 172. Die organischen Bestandtheile der Knochen bestimmt man durch eine Verbrennung mit Sauerstoffgas. Die Knochen müssen nur gröblich gepulvert und vollkommen trocken sein.

Man bringt eine entsprechende Menge (2 bis 3 Grm.) in einen Platintiegel, setzt darauf einen Deckel aus Silber, Kupfer oder Eisen, welcher in der Mitte ein so kleines rundes Loch hat, dass die Spitze eines Löthrohres wenige Linien hindurchgeht. An dieses Löthrohr befestigt man

einen Kautschukschlauch, welcher am Hahn eines mit Sauerstoff gefüllten Gasometers befestigt ist. Man setzt den mit Knochen beschickten Tiegel auf eine kleine Flamme und lässt diese wirken, bis keine Flamme mehr aus dem Tiegel hervordringt. Nun lässt man den Sauerstoff langsam hinzutreten. Der Tiegel wird weissglühend und die Verbrennung geht rasch vor sich. Nach einiger Zeit erkaltet der Tiegel von selbst auf diejenige Temperatur, welche ihm vermöge der Flamme zukommt. Die Verbrennung ist vollendet, und reine, weisse Knochenerde ist übrig. Dieselbe wird einfach gewogen. Man erhält so den organischen Bestandtheil direct aus dem Gewichtsverlust.

Der Rückstand kann nun ferner analysirt werden.

Die Kohlensäure kann man in einem Zersetzungsapparate durch Salzsäure oder Salpetersäure austreiben, in Barytwasser auffangen, den kohlensauren Baryt in Chlorbaryum verwandeln und das Chlor mit Zehntelsilberlösung messen.

Die Phosphorsäure bestimmt man am leichtesten mit $^3/_{10}$ Bleilösung (S. 391). Man löse die gebrannten Knochen in Salpetersäure, filtrire, setze essigsaures Natron zu und fälle mit $^3/_{10}$ Bleilösung, bis unter Erwärmung und Absetzenlassen keine Trübung mehr entsteht. Die $^3/_{10}$ Bleilösung enthält 49,671 Grm. salpetersaures Bleioxyd im Litre, und 1 CC. zeigt 0,007136 Grm. Phosphorsäure oder 0,015536 Grm. dreibasisch phosphorsauren Kalk an. Hat man 0,7136 Grm. Substanz abgewogen, so sind die CC. Bleilösung Procente Phosphorsäure; und hat man 1,554 Grm. Substanz abgewogen, so sind die CC. Procente phosphorsaurer Kalk.

Das Ende der Erscheinung kann man durch Abgiessen der klaren Flüssigkeit in ein Probirröhrchen oder auch durch Filtration erkennen, wobei man ein kleines Sternfilter von gut durchlassendem Papier anwendet. Wenn die Flüssigkeit sich gar nicht klären will, so kann man den Niederschlag zu einer Gewichtsbestimmung gebrauchen, indem man filtrirt und das phosphorsaure Bleioxyd im offenen Tiegel glüht. Diese Bestimmung ist dadurch sehr genau, weil das Bleioxyd ein grosses Atomgewicht hat, und zu 3 At. in die Verbindung eingeht.

406,07 phosphorsaures Bleioxyd enthalten 71,36 Phosphorsäure, also 17,57 Procent.

Phosphorsaures Bleioxyd $\times$ 0,1757 $=$ Phosphorsäure.

In der Agricultur kommen künstliche Gemenge von Knochenkohle und Schwefelsäure unter dem Namen Superphosphat vor, deren Düngewerth auf ihrem Gehalt an phosphorsaurem Kalk beruht. Durch die Schwefelsäure ist der phosphorsaure Kalk zum Theil zersetzt und freie Phosphorsäure vorhanden. Gewöhnlich legt man bei den Anpreisungen einen grossen Werth auf die „lösliche Phosphorsäure". Dies ist jedoch reiner Humbug, denn die Phosphorsäure findet auf jedem Acker genug kohlensaure Kalkerde, um wieder dreibasisch zu werden. Ausserdem wehe jedem Samenkorn und jeder jungen Pflanze, die mit freier Phosphorsäure in Berührung kommt. In den Rübendistricten hat man durch un-

vorsichtige Anwendung von Superphosphat Saaten verdorben. Es kommt also bei der Untersuchung wesentlich auf den Gehalt an phosphorsaurem Kalk an, der sich im Boden bekanntlich (Paul Thénard) mit Eisenoxyd in phosphorsaures Eisenoxyd umsetzt, woraus dann die Pflanze ihre Phosphorsäure nimmt.

Man kann im Superphosphat einmal die Phosphorsäure im Ganzen, und dann auch die lösliche und unlösliche getrennt bestimmen. Wenn man die Phosphorsäure durch Bleilösung bestimmen will, so müssen die schwefelsauren Salze und Chlormetalle entfernt werden. Zieht man das Superphosphat mit Wasser oder kohlensauren Alkalien aus, so löst sich ein Theil Phosphorsäure. Um die Phosphorsäure im Ganzen niederzuschlagen, muss man dem zerriebenen Superphosphat Chlorcalcium oder salpetersauren Kalk zusetzen, und dann mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak fällen und digeriren. Chlor und Schwefelsäure gehen in Lösung und können weggewaschen werden. Die ausgelaugte Masse enthält alle Phosphorsäure. Man löst sie in warmer verdünnter Salpetersäure, filtrirt, setzt essigsaures Natron zu und bestimmt die Phosphorsäure durch Fällen mit $^{3}/_{10}$ Bleilösung. Hat man 1,554 Grm. abgewogen, so sind die CC. Procente phosphorsauren Kalkes.

Um die lösliche und unlösliche Phosphorsäure einzeln zu bestimmen, zieht man das Superphosphat mit warmem Wasser aus.

Das Filtrat enthält Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlorcalcium. Man setzt Chlorcalcium zu und fällt mit Ammoniak. Es fällt phosphorsaurer Kalk nieder, welcher gewaschen, in Salpetersäure gelöst, mit essigsaurem Natron zersetzt, durch $^{3}/_{10}$ Bleilösung bestimmt werden kann.

Der in Wasser unlösliche Antheil wird in Salpetersäure gelöst, filtrirt und ebenso behandelt.

Wenn das Superphosphat nicht zum Theil durch Zusatz von Salzsäure bereitet ist, oder einen Zusatz von Kochsalz erhalten hat, so kann man das Chlor vernachlässigen und die Aufschliessung in einer Operation bewirken. Man löst in einer Porzellanschale in Salpetersäure, setzt salpetersauren Baryt zu, um alle Schwefelsäure zu fällen, und filtrirt. Diese Flüssigkeit, verdünnt und mit essigsaurem Natron versetzt, ist sogleich fertig, um mit $^{3}/_{10}$ Bleilösung bestimmt zu werden. Es ist in diesem Falle einfacher, die Schwefelsäure durch Fällung abzusondern, als durch Auswaschen des gallertartigen phosphorsauren Kalkes.

Ein anderes Verfahren, Phosphorsäure aus ihrer Verbindung mit Kalk zu bestimmen, besteht in der Abscheidung des Kalkes.

Man löst die Verbindung durch Kochen in verdünnter Salpetersäure, setzt Kleesäure zu und kocht erst eine Zeit lang. Man setzt dann essigsaures Natron zu, um keine andere freie Säure als Essigsäure zu haben, worin kleesaurer Kalk unlöslich ist. Man filtrirt. Im Filtrat, das mit Ammoniak versetzt keinen Niederschlag giebt, fällt man die Phosphorsäure mit Magnesiamischung (Bittersalz, Salmiak und Ammoniak) und lässt absetzen. Das Tripelsalz wäscht man durch Decantation oder Fil-

tration mit ammoniakalischem Wasser aus, löst dann in Essigsäure und fällt die Phosphorsäure mit $^3/_{10}$ Bleilösung.

Düngerfabriken können bequem eine empirische Flüssigkeit gebrauchen, welche sogleich Procente phosphorsauren Kalkes giebt, worauf es ihnen gewöhnlich ankommt. Es kommen alsdann 3 At. Bleisalz auf 1 At. phosphorsauren Kalk. Man nehme die Stärke so, dass 1 CC. Bleilösung = 0,010 Grm. phosphorsauren Kalks ist. Es wird dann

$$155{,}36 : 3 \times 189{,}57 = 10 : x; \quad x = 36{,}606 \text{ Grm.}$$

Es werden also 36,606 Grm. Bleizucker zu 1 Litre gelöst, oder 31,98 Grm. salpetersaures Bleioxyd. Wägt man 1 Grm. Substanz ab, so sind die CC. Procente von phosphorsaurem Kalk.

Die Anwendung von Uranoxyd möchte bei einer technischen Frage zu theuer erscheinen. Die Anwendung des essigsauren Eisenoxyds kann man wegen der Unsicherheit der Resultate gar nicht empfehlen.

Will man den Kalk direct bestimmen, so löst man den phosphorsauren Kalk in Salpetersäure auf, setzt Kleesäure und dann essigsaures Natron zu. Der ausgewaschene kleesaure Kalk kann mit Chamäleon bestimmt werden. Enthalten die Verbindungen überschüssigen Kalk, so löst man in Salpetersäure, fällt mit Ammoniak und filtrirt. Der Kalk, welcher keine Phosphorsäure gefunden hat, ist im Filtrat enthalten und kann mit Kleesäure und Chamäleon bestimmt werden.

Gyps.

§. 173. Wenn man fein geriebenen Gyps mit kohlensaurem Natron digerirt, so wird derselbe zersetzt und es bildet sich kohlensaurer Kalk. Das kohlensaure Natron hat so viel an Alkalität verloren, als der vorhandenen Schwefelsäure entspricht. Auf 86 wasserhaltigen Gyps kommen genau 53 kohlensaures Natron. Man hat also nur den nicht zersetzten Theil des kohlensauren Natrons alkalimetrisch zu bestimmen.

a. Restmethode.

Man wäge 3 Grm. Gyps ab, füge dazu 2,65 Grm. ausgetrocknetes, frisch erhitztes und chemisch reines kohlensaures Natron, digerire längere Zeit, fülle das Ganze in eine 300 CC. Flasche und lasse absetzen. Von der klaren Flüssigkeit messe man 100 CC. ab und bestimme den alkalimetrischen Werth mit Normalkleesäure (oder Salpetersäure) und Kali.

2,65 Grm. kohlensaures Natron sind im Systeme = 50 CC. Normal. Die dreifache Menge der auf 100 CC. Flüssigkeit verbrauchten CC. ziehe man von 50 CC. ab und berechne den Rest auf Gyps, indem die CC. mit 0,086 multiplicirt werden, oder auf wasserleeren schwefelsauren Kalk, indem mit 0,068 multiplicirt wird, oder auf Schwefelsäure, indem mit 0,040 multiplicirt wird.

b. Directe Bestimmung.

Digerire eine gewogene Menge Gyps mit überschüssigem kohlensauren Natron, filtrire, wasche aus, und bestimme den kohlensauren Kalk alkalimetrisch mit Normalsalpetersäure und Normalkali.

Aus dem Filtrat kann mit Salzsäure und Chlorbaryum die Schwefelsäure nach Gewicht bestimmt werden, oder maassanalytisch: Sättige das kohlensaure Natron mit Salpetersäure, fälle die Schwefelsäure mit salpetersaurem Bleioxyd. Das durch Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit mehrmals abgewaschene schwefelsaure Bleioxyd zersetze mit reinem und kohlensaurem Ammoniak und bestimme das abgewaschene kohlensaure Bleioxyd alkalimetrisch.

Mesotyp (Natrolith).

§. 174. Zuerst wird der Wassergehalt durch den Gewichtsverlust einer bei 100° C. getrockneten Menge (2 Grm.) durch Glühen bestimmt. Das geglühte Mineral löst sich nicht mehr in Säuren auf. Es muss also eine neue Portion zur Aufschliessung durch starke Salzsäure benutzt werden. Man dampft zur Trockne ab und bestimmt die Kieselerde nach Gewicht. Aus dem Filtrat fällt man die Thonerde mit Schwefelammonium oder Ammoniak, und bestimmt sie ebenfalls dem Gewichte nach. Das Filtrat dampft man in der Platinschale zur Trockne, glüht vorsichtig zum völligen Vertreiben des Salmiaks und bestimmt das Chlor im Rückstand mit chromsaurem Kali und Zehntel-Silberlösung. Es wird auf Natron berechnet.

Augit, Hornblende.

§. 175. Das fein gepulverte Mineral wird mit kohlensaurem Kali-Natron aufgeschlossen, die Masse in Wasser aufgeweicht, in Salzsäure gelöst und zur Trockne gebracht, dann die unlöslich gewordene Kieselsäure abgeschieden und nach Gewicht bestimmt. Man hat die Kieselsäure mit Salzsäure befeuchtet und zur Oxydation des Eisens und Mangans Chlorwasser zugesetzt. Aus der Lösung werden Thonerde, Eisenoxyd und Manganoxyd durch Ammoniak gefällt, ausgewaschen, geglüht und gewogen.

Die Substanz im Tiegel pulvert man vorsichtig, indem man den Mörser bedeckt und auf einen grossen Bogen weisses Papier stellt, bringt das Pulver in ein Kölbchen, wie es bei der Chlordestillationsanalyse beschrieben ist, und verbindet das Gasableitungsrohr mit der Absorptionsflasche,

welche Jodkalium enthält. Es geht eine dem Manganoxyde (Mn_3O_4 *) entsprechende Menge Chlor über, welches in Jodkalium eine äquivalente Menge Jod in Freiheit setzt. Dieses Jod wird durch zehntelunterschwefligsaures Natron gemessen. 1 CC. = 0,01147 Grm. Mn_3O_4. Die Flüssigkeit in der Proberöhre enthält das Eisen als Chlorid. Dieses wird mit Jodkalium und unterschwefligsaurem Natron oder mit Zink reducirt und durch Chamäleon gemessen. Der Rest von der Summe der drei Körper nach Abzug des Mangan- und Eisenoxydes giebt die Thonerde.

Das obige Filtrat von Ammoniak enthält den Kalk und die Bittererde. Der Kalk wird mit Kleesäure gefällt und die Kleesäure darin (S. 167) mit Chamäleon bestimmt. Die Bittererde fällt man mit phosphorsaurem Natron und bestimmt sie als pyrophosphorsaure Bittererde nach Gewicht.

Kohlensäure.

I.		II.	
Gramme Kohlensäure	sind gleich Cubikcentimeter bei 0° C. u. 760mm.	Cubikcentimeter Zehntel-Silberlösung	sind gleich Cubikcentimeter Kohlensäure bei 0° C. u. 760mm.
1	508,48	1	1,119
2	1016,96	2	2,237
3	1525,44	3	3,356
4	2033,92	4	4,475
5	2542,40	5	5,593
6	3050,88	6	6,712
7	3559,36	7	7,830
8	4067,84	8	8,949
9	4576,32	9	10,068

1. Bestimmung der Kohlensäure in Mineralwässern.

§. 176.

Diese Bestimmung geschieht sehr leicht und zuverlässig durch Fällen mit Chlorcalcium-Ammoniak bei Siedhitze und Titriren des gefällten kohlensauren Kalks mit Normalsalpetersäure und Normalkali. Das

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 87, S. 260 u. 268.

Mineralwasser wird entweder an der Quelle gefasst oder aus den Krügen genommen. In dem letzteren Falle erhält man diejenige Menge Kohlensäure, welche in den meisten Fällen genossen wird. Es eignet sich also zweckmässig für solche Wasser, welche nur versendet, aber nicht an der Quelle getrunken werden, wie Selters, Geilnau, Fachingen. Die Heilquellen, welche meistens nur an der Quelle genossen werden, müssen auch dort gefasst werden.

Ich bediene mich zu dieser Operation des nebenstehenden Apparates, Fig. 108. Eine kugelförmige Pipette, welche bis an eine Marke 300 bis 500 CC. fasst und mit destillirtem Wasser ausgewogen ist, wird mit dem Daumen oben geschlossen und unter die Oberfläche des Mineralwassers geführt. Dann zieht man den Daumen weg und lässt das Wasser von unten eindringen, während oben die Luftblasen entweichen. Man lässt die Pipette ganz voll werden, zieht sie heraus und lässt bis an den Strich ablaufen. Nun hält man die Spitze der Pipette in eine mit etwas Ammoniak versehene Kochflasche unter die Oberfläche des Ammoniaks und lässt durch Oeffnen des oberen Endes das Wasser in das Ammoniak laufen. In derselben Art füllt man drei bis vier Flaschen. Wenn man diese Flaschen mit gut passenden Körken verschliesst und diese mit einem Champagnerknoten festbindet, so kann man sie ohne allen Verlust nach Hause bringen, indem die Kohlensäure durch das Ammoniak gebunden ist.

Fig. 108.



$\frac{1}{5}$

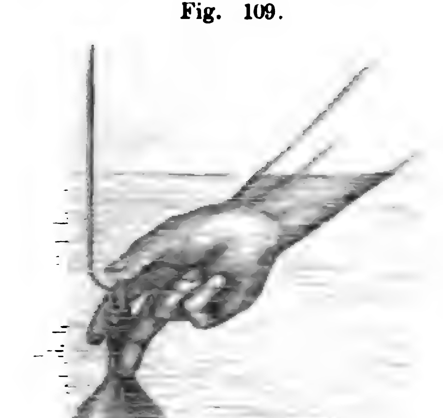
Fassen der Mineralwässer.

In Ermangelung einer passenden Pipette kann man das Wasser in jede beliebige, nicht abgemessene Flasche mit Hülfe einer Vorrichtung einlaufen lassen, welche ich im Jahre 1834*) an-

*) Annal. d. Pharm. Bd. 11, S. 231.

gegeben habe, Fig. 109. Eine Kochflasche wird mit einer kurzen, weiten Einlaufröhre, die bis nahe auf den Boden der Flasche geht, und einer engen Luftröhre, die bis über das Wasser geht, beide in einem Korke passend befestigt, versehen. Verschliesst man nun mit dem Daumen der rechten Hand die Einlaufröhre und taucht unter, so kann man durch Lüften des Daumens beliebig viel Wasser in die Flasche einlaufen lassen. Dies sieht man ganz deutlich, weil die Luft ohne Blasenwerfen entweicht. Sobald die Flasche bis nahe an den Hals gefüllt ist, schliesst man die Röhre wieder und zieht heraus. Die Versetzung mit Ammoniak und Abmessung des Volums wird bei der folgenden Operation genauer beschrieben werden.

Fig. 109.



Fassen der Mineralwässer.

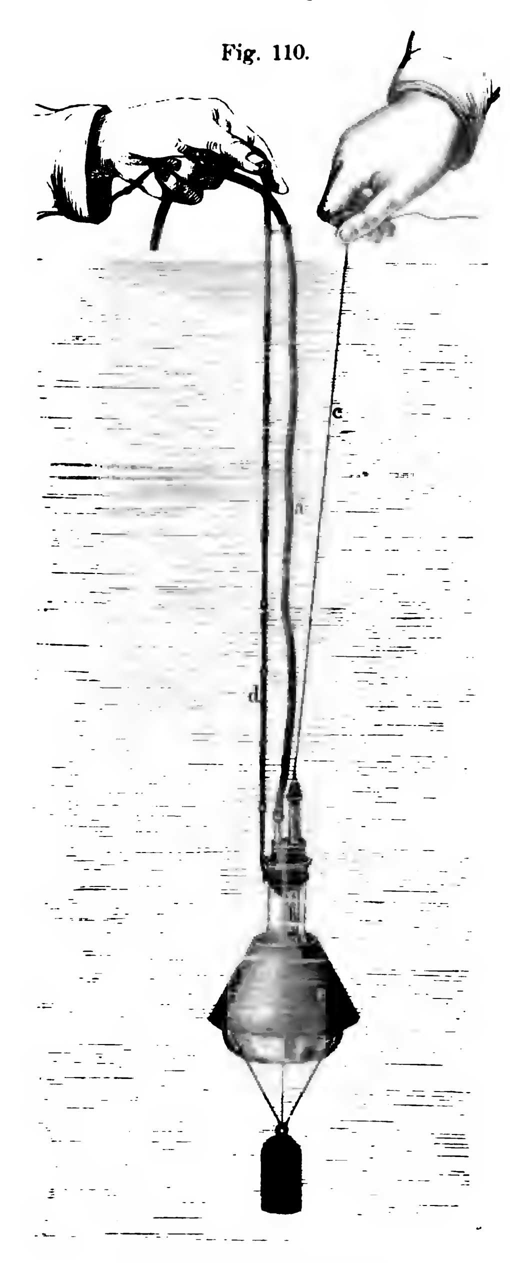
Kann man wegen zu grosser Tiefe nicht an die Oberfläche des Wassers gelangen oder will man das Wasser aus noch grösseren Tiefen schöpfen, zu welchen man nicht mit dem Arme gelangen kann, so bediene ich mich der Vorrichtung Fig. 110 (a. f. S.).

Eine Kochflasche von 400 bis 500 CC. Inhalt, deren man mehrere von gleicher Halsweite zu diesem Zwecke sich aussucht, wird mit einem Korke versehen, welcher auf alle diese Flaschen passt. Dieser Kork ist zweifach durchbohrt. Die engere Bohrung enthält ein kürzeres, oben herausragendes Röhrchen von Glas, an welches eine lange und enge Röhre *a* aus vulkanisirtem Kautschuk angebunden wird. Dieselbe muss starke Wände haben, damit sie nicht durch den Wasserdruck zusammengedrückt werde. Sie ist bestimmt, die in der Flasche enthaltene Luft über Wasser entweichen zu lassen. Ein zweites möglichst weites Rohr *b* geht beinahe auf den Boden der Flasche. Es ist aussen etwas gerundet und ausgeweitet, damit ein dünner Kork dasselbe schliessen kann. An diesen Kork ist der dünne Bindfaden *c* angebunden. Die Flasche wird an einer Schnur *d* ins Wasser gesenkt. Damit sie aber untergehe und sich gerade halte, ist ein abgestutzter Kegel *e* von Weissblech darüber geschoben, an welchem unten mit drei Schnüren ein Gewicht befestigt ist. Die Schnur *d* mit Schlinge geht um den Hals der Flasche, an welchem diese versenkt wird. Macht man vom Halse der Flasche an in die Schnur *d* Knoten von $^1/_2$ Fuss Entfernung, so kann man die Tiefe des Einflusses unter dem Wasserspiegel in Maass angeben.

Das Füllen dieser Flasche geschieht in der folgenden Art: Man

schiebt den Blechkegel mit dem Gewicht über die Flasche, befestigt den Bindfaden *d* mit der Schlinge an deren Hals und setzt dann den Kork mit seinem Zubehör fest auf die Flasche. Nun lässt man den Bindfaden *d* und die Kautschukröhre *a* durch die linke Hand gleiten und hält in der rechten lose den an den Kork der Röhre *b* gebundenen dünnen Faden *c*. Wenn das Gewicht den Boden des Brunnens berührt oder überhaupt die Vorrichtung tief genug gekommen ist, zieht man mit einem leichten Ruck den Stopfen von der Röhre *b* ab. Es dringt alsdann das Wasser ein und füllt die Flasche vollständig.

Fig. 110.



Fassen vom Boden der Quelle.

Man zieht den Kork ab, giesst einige Güsse Wasser ab und pipettirt genau 10 oder 20 CC. Ammoniak dazu, verstopft die Flasche und markirt aussen mit einem Bleistiftstrich auf einem Papierstreifen die Höhe des Flüssigkeitsmeniscus, wenn die Flasche horizontal steht.

Diese Füllungen gehen sehr leicht, und der ganze Apparat dazu ist zusammenlegbar und transportabel.

Man füllt in der gleichen Art die übrigen Flaschen, welche man bei sich hat.

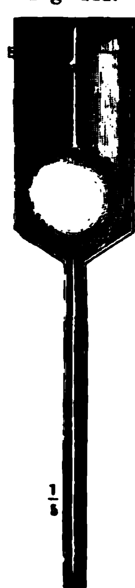
Da man sich dieser Apparate meistens nur

auf Reisen bedient, so ist es wichtig, alle Utensilien dazu in einem Kasten vereinigt zu haben. Dieselben sind:

1. Vier bis fünf Kochflaschen von etwa 20 bis 22mm weitem Halse und 400 bis 500 CC. Inhalt.

2. Eine Pipette von 300 bis 400 CC. Inhalt in einem blechernen Futteral, Fig. 111. Ohne dies Futteral würde man sich möglicherweise in der Lage sehen, an Ort und Stelle, nach gemachter Reise, nicht operiren zu können. Die schiefen Seiten des Futterals sind mit mehrfachen durchbrochenen und ausgeschnittenen Papierringen belegt, damit die Pipette weich ruhe. In den Boden des Deckels ist eine Kautschukplatte gekittet, welche die Pipette leicht andrückt und jedes Schütteln verhindert.

Fig. 111.



Grosse Pipette in Reisefutteral.

3. Eine Flasche mit reinem kohlensäurefreien Ammoniak und so weit, dass die Pipette Nro. 4 hineingeht.

4. Eine 10 CC. Pipette in 10tel CC. getheilt.

5. Der Senkapparat Fig. 110, den man jedoch, wenn die Quelle nicht tief und mit der Hand zugänglich ist, entbehren kann. Derselbe besteht ausser der Kochflasche von Nr. 1:

a. aus dem Blechkegel mit Gewicht,

b. der Schnur am Halse, mit Knoten,

c. dem Korke und Zubehör, bestehend aus den zwei darin sitzenden Glasröhren, der Kautschukröhre und dem Bindfaden mit Abziehkork.

Will man den Apparat noch zu mehreren Quellen benutzen, so kann man an Ort und Stelle die Fällung und Filtration des kohlensauren Baryts vornehmen. In diesem Falle ist es vorzuziehen, mit Chlorbaryum zu fällen, weil der kohlensaure Baryt weniger anhaftet und die Flaschen leichter gereinigt werden können. Man nimmt alsdann die gefüllten Flaschen mit nach Hause, setzt Chlorbaryum zu und erhitzt zum Kochen. Man filtrirt und wäscht mit destillirtem Wasser aus, bis rothes Lackmuspapier keine Bläuung mehr zeigt. Die Fällungsflaschen müssen mit einer gekrümmten Bürste vollkommen rein gespült werden. Das Filtrum legt man in Löschpapier, trocknet es flüchtig und beschreibt seine Umhüllung mit dem Namen der Quelle und Volum des Wassers, oder auch mit einer Nummer, indem man die Notizen dazu anderweitig niederschreibt. Bei den Fällungen von unsicherem Inhalt muss der Cubikinhalt der Flasche bis an die Marke abgelesen werden, indem man davon die zugesetzten 10 CC. Ammoniak abzieht. Dies Ausmessen geschieht mit der 300 CC. Pipette und der getheilten 10 oder 20 CC. Pipette.

In diesem Falle, wo man mehrere Quellen in dieser Art bereisen will, bedarf man noch der folgenden Zubehöre:

6. Einen Trichter von etwa 80 bis 90mm Weite und Glasstab.

7. Filtra von sehr gutem Papier, etwa 150mm Durchmesser.
8. Etwas Lackmuspapier.
9. Eine reine Chlorbaryumlösung.
10. Eine Spirituslampe.
11. Destillirtes Wasser, welche beiden letzten Gegenstände man sich wohl aus einer Apotheke verschaffen könnte.
12. Eine kleine dünne Bürste mit Endbüschel.

Wollte man endlich die Analyse an Ort und Stelle beendigen, so müsste man noch haben:

13. Titrirte Normalsalpetersäure.
14. Titrirte Normalkaliflüssigkeit.
15. Lackmustinctur.
16. Eine etwa 30 CC. fassende Pipette für die Säure.
17. Eine in 10tel CC. getheilte 10 CC. Pipette für das Kali.

Gehen wir nun wieder auf den ersten Fall zurück, dass man die mit der Pipette gefüllten Flaschen wohl verschlossen nach Hause bringe und dort untersuchen wolle, so ist die Operation dieselbe, wie schon ausführlich beschrieben wurde. Man setzt eine Lösung von Chlorcalcium zu, wobei sich der anfangs entstehende Niederschlag meistens wieder löst, kocht, filtrirt und titrirt den kohlensauren Kalk in bekannter Weise. Man erhält so die ganze Menge der im Mineralwasser enthaltenen Kohlensäure in Grammen ausgedrückt, und zwar mit derselben Genauigkeit, womit oben die Analysen des kohlensauren Kalks selbst begleitet waren.

Da aber auch das Mineralwasser gebundene Kohlensäure enthält, so muss man diese durch einen zweiten Versuch mit frischem Wasser bestimmen. Man füllt deshalb eine starke Flasche an der Quelle mit Wasser und bringt dieselbe ebenfalls nach Hause. Von diesem Wasser saugt man, da hier die freie Kohlensäure nicht mehr zur Sprache kommt, eine, zwei oder drei Pipetten voll in eine reine Porzellanschale mit Handgriff und lässt das Wasser verdunsten, bis es ein passendes Volum zu einer Analyse angenommen hat.

Man fügt in diese Schale selbst einige Tropfen Lackmustinctur und Normalsalpetersäure, wegen des Gehaltes an Kalk, bis nach starkem Erwärmen die Flüssigkeit roth bleibt. Dann titrirt man sehr vorsichtig rückwärts mit Kali, bis die violette Färbung eintritt. Zieht man die CC. Kali von denen der Salpetersäure ab, so erhält man den alkalimetrischen Werth der alkalischen Verbindungen des Wassers, welche im ersten Versuche ebenfalls kohlensauren Kalk gefällt haben.

Jetzt zieht man diese CC. Säure (reducirt auf dasselbe Maass) von den zur Sättigung des kohlensauren Kalks oder Baryts verbrauchten ab, und der Rest giebt die CC., welche mit 0,022 (dem tausendsten Theile des Atomgewichts der CO_2) multiplicirt, die freie und halbgebundene Kohlensäure in Grammen angeben. Die halbgebundene Kohlensäure, welche Bicarbonate bildet, ist aber gerade so gross, wie die ganz gebundene. Zieht man also die zuletzt zur Sättigung des Rückstandes des

Wassers verbrauchten CC. doppelt ab, so bleibt das Gewicht der ganz freien und absorbirten Kohlensäure übrig.

Diese Kohlensäure muss auf das Volum des natürlichen Wassers berechnet werden, damit man einen Vergleich über die Sättigung des Wassers mit kohlensaurem Gase habe. Es ist bekannt, dass reines destillirtes Wasser etwas mehr als sein gleiches Volum Kohlensäure von derselben Temperatur und normalem Barometerstand aufnimmt. Henry giebt 1,08 und Saussure 1,06 Volum an. Bunsen*) giebt für 8° C. 1,2809; für 9° C. 1,2311; für 10° C. 1,1847; für 11° C. 1,1416; für 12° C. 1,1018; für 13° C. 1,0653; für 14° C. 1,0321 Volumprocente an. Ich habe bis jetzt alle Mineralwasser, welche bis an die Oberfläche Gasblasen treiben, gesättigt gefunden, sie enthielten zum Theil noch etwas mehr, als obige Zahlen besagen. Dies darf jedoch nicht wundern, weil die Absorptionsversuche mit reinem Wasser sehr schwierig sind und dabei leicht Unsicherheiten vorkommen können. Der Versuch der Bestimmung der wirklich vorhandenen Kohlensäure ist in jedem Falle viel sicherer, als die Feststellung, ob ein gewisses Volum Wasser unter gegebenen Umständen absolut mit kohlensaurem Gase gesättigt sei. Bei den kalten, sprudelnden Säuerlingen ist jedenfalls die Angabe, dass sie nach ihrer äusseren Erscheinung gesättigt seien, schon sehr bezeichnend.

Die Berechnung der Kohlensäurevolume aus den Grammen geschieht umgekehrt, wie in den Rose'schen Tafeln das Gewicht aus dem reducirten Volum berechnet wird. Es steht durch genaue Versuche fest, dass 1000 CC. kohlensaures Gas bei 0° R. und 760mm Barometerstand 1,96663 Grm. wiegen. Danach nimmt bei denselben Normalverhältnissen das Gramm an kohlensaurem Gas die S. 435 in der Tabelle angegebenen Volumina ein.

Mit dieser Tabelle berechnet man die Gramme des kohlensauren Gases durch eine einfache Addition in Cubikcentimeter.

Gesetzt, es wären 21,76 Grm. Kohlensäure in Volume zu verwandeln, so ist

	20	Grm.	= 10169,6	CC.
	1	„	= 508,48	„
	0,7	„	= 355,936	„
	0,06	„	= 30,5088	„
also	21,76	„	= 11064,5248	„

Dividirt man nun diese CC. durch das Volum des Wassers, in CC. oder Grm. ausgedrückt, so erhält man die Angabe, dass ein Volum Wasser so viel Volum kohlensaures Gas bei 0° und 760mm Bar. enthalte.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 93, S. 20.

2. Bestimmung der freien Kohlensäure im Trinkwasser.

Prof. Pettenkofer*) bewirkt diese Bestimmung alkalimetrisch als Restmethode durch Kalkwasser. Er versetzt das zu untersuchende Wasser mit einer gemessenen Menge Kalkwasser, dessen Titre vorher mit einer Säure festgestellt ist. Als Säure nimmt er die Kleesäure, von welcher $\frac{63}{22} = 2{,}409$ Grm. Kleesäure zu 1 Litre zu lösen sind, wo dann 1 CC. einem Milligramm Kohlensäure entspricht.

Versetzt man Kalkwasser mit kohlensäurehaltigem Wasser, und titrirt man sofort (d. h. ohne Filtration) mit der verdünnten Kleesäurelösung, so ist auffallend, wie wenig die alkalische Reaction ungeachtet des bedeutenden Niederschlages abgenommen hat. Titrirt man später, so zeigt sich eine immer grössere Abnahme der Alkalität, und erst nach 10 Stunden, oder nach einem Erwärmen auf 70 bis 80° C. sogleich, bleiben die Mengen constant. Pettenkofer leitet dies davon ab, dass sich zuerst kohlensaurer Kalk bildet, der aber als amorph so lange gelöst bleibt, bis er durch Zeit oder Wärme in den krystallinischen Zustand übergegangen ist.

Die von Pettenkofer mitgetheilten Analysen sind durch 10- bis 12stündiges Stehen vorbereitet worden, und das Erhitzen bis zum Kochen ist nur als gleichbedeutend angeführt. Will man aber die Arbeit durch Erwärmen abkürzen, was einfacher und kürzer ist, so ist zu bemerken, dass man auch ein gekochtes, siedend heiss filtrirtes Kalkwasser anwende. Kalt bereitetes Kalkwasser setzt durch Kochen allein einen Bodensatz ab. Einen solchen Absatz aus 800 CC. kalt bereitetem und nachher gekochtem Kalkwasser liess ich in einer Röhre zu Boden sinken, und liess dann unter der Oberfläche der Flüssigkeit Salpetersäure hinzufliessen. Er löste sich mit Entwickelung nur sehr kleiner Gasbläschen, so dass dieser Absatz, wie man auch annahm, aus Kalkhydrat mit einer Spur von kohlensaurem Kalk besteht. Von einem kochenden Kalkbrei wurde ein Theil Kalkwasser sogleich abfiltrirt, der Rest auf dem Kalk erkalten gelassen und dann abfiltrirt. 100 CC. des heiss filtrirten Kalkwassers erforderten 28,5 CC. Zehntel-Salpetersäure, dagegen 100 CC. des auf dem Kalk erkalteten erforderten 48,1 CC.

Es ist deshalb am gerathensten, kochend heiss filtrirtes Kalkwasser anzuwenden und die Fällung des kohlensauren Kalkes durch Wärme zu beschleunigen. Man verfährt demnach so.

Man messe 500 CC. des zu prüfenden Wassers in einer Flasche ab, und füge dazu 100 CC. Kalkwasser. Nach dem Mischen hat man zu prüfen, ob genug Kalkwasser vorhanden ist, was durch Betupfen von rothem Lackmuspapier geschieht. Dies muss von der Flüssigkeit deutlich blau gefärbt werden.

---

*) Neues Repertor. der Pharmacie Bd. 10, S. 1.

Man setzt lose einen Korkstopfen auf und erhitzt bis zum Kochen. Man verschliesst nachher die Flasche mit einem Korke, der eine Kalk-Glaubersalzröhre enthält, und lässt erkalten, was auch durch Eintauchen in kaltes Wasser beschleunigt werden kann. Die Flüssigkeit ist nun so klar, dass man von den 600 CC. bequem 300 CC. in eine andere Flasche abmessen kann. Diese misst man mit einer titrirten Säure. Ich ziehe dazu Zehntel-Salpetersäure und Lackmustinctur vor, bis der einfallende Tropfen nicht mehr gesehen wird. Pettenkofer empfiehlt Betupfen von Curcumapapier, was ich weit weniger empfindlich fand, da die zu prüfende Flüssigkeit jedenfalls sehr verdünnt ist, so dass die Wirkung in der ganzen Masse leichter als in einem einzelnen Tropfen erkannt werden kann. Von der Zehntel-Salpetersäure ist 1 CC. = 0,0022 Grm. Kohlensäure; von der normalen Salpetersäure = 0,022 Grm.

Das Barytwasser hat nicht die Eigenschaft, durch Kochen getrübt zu werden, was schon daraus hervorgeht, dass man Barytkrystalle durch Abkühlen heissfiltrirter Lösungen bereitet. Man kann dasselbe ebenfalls zu dieser Bestimmung anwenden, und die Abscheidung des kohlensauren Baryts sogleich durch Wärme bewirken. Im Uebrigen wird gerade wie oben verfahren.

Durch diese Methode wird die freie und zu Bicarbonaten gebundene Kohlensäure bestimmt. Von kohlensauren Alkalien geht ein Aequivalent ätzendes Alkali in die Lösung. Sie werden also bei der Restmethode nicht bestimmt. Misst man aber direct den niedergeschlagenen kohlensauren Kalk, so erhält man alle in dem Wasser enthaltene Kohlensäure.

Bei dem Titrestellen des Kalk- und Barytwassers erkennt man deutlich die Gegenwart von Kohlensäure, denn die blaue Farbe geht durch die violette Uebergangsfarbe, welche $\frac{1}{2}$ bis 1 CC. lang steht, ins Zwiebelrothe über. Wenn keine Kohlensäure vorhanden, so musste der Uebergang plötzlich aus Blau in Zwiebelroth sein.

500 CC. Brunnenwasser wurden mit 20 CC. Barytwasser (= 50,8 CC. Zehntelsalpetersäure) versetzt, zum Sieden erhitzt, verschlossen erkalten und absetzen gelassen. 300 CC. davon waren = 5,7 CC. Zehntelsalpetersäure; die 520 CC. also gleich 9,88 CC. Diese von 50,8 abgezogen lassen 40,92 CC. Zehntelsalpetersäure, und diese mit 0,0022 multiplicirt geben 0,090024 Grm. CO_2 in 500 CC. Wasser.

Aus dem Niederschlage kann man nun noch mit Leichtigkeit die Gesammtsumme der CO_2 bestimmen. Im obigen Falle wurden 8 CC. Normalsalpetersäure und 0,85 Normalkali verwendet, also 7,15 CC. Normalsalpetersäure = 0,15730 Grm. CO_2 im Ganzen. Zieht man davon die freie und halbgebundene ab, so bleibt die an Basen gebundene übrig. Wir haben also

im Ganzen 0,15730 Grm. CO_2,
ab freie und halbgebundene 0,090024 „

bleibt gebundene = 0,067276 Grm. CO_2.

Diese doppelt genommen = 0,134552, und diese vom ganzen Gehalt abgezogen lässt 0,022748 Grm. freie Kohlensäure;
halbgebundene 0,067276 „
ganzgebundene 0,067276 „ giebt die obige

Summe 0,157300 Grm. CO_2.

In dieser Weise kann man durch sehr einfache alkalimetrische Operationen alle Fragen in Betreff der Kohlensäure sehr rasch und bestimmt beantworten.

Wenn das Wasser Bittererde enthält, so wird durch das Kalk- oder Barytwasser Bittererdehydrat gefällt, und dadurch der Versuch wesentlich modificirt, indem nun auch ein Theil der gebundenen Kohlensäure niedergeschlagen wird, ohne dass ein Aequivalent Base in die Lösung träte, wie bei kohlensaurem Natron, und ebenso wird der Niederschlag nachher einen basischen Körper enthalten, der als kohlensaurer berechnet wird, ohne es zu sein. Um die Fällung der Bittererde zu vermeiden, setzt man einige CC. Salmiaklösung zu und bewirkt die Erwärmung in einem starken, mit Glasstopfen fest verschlossenen Glase durch Einsenken in heisses Wasser, damit kein Ammoniak entweichen könne. Nach vollständigem Erkalten und Abklären verfährt man wie oben gezeigt wurde.

Man kann diese Methode auf alle Mineralwasser, alkalische und salinische, anwenden; bei den letzten, die häufig viel Chlormagnium enthalten, muss man eine grössere Menge Salmiak verwenden.

3. Kohlensäure in der atmosphärischen Luft.

Zur Bestimmung der Kohlensäure in der atmosphärischen Luft hat man bisher nur zwei Methoden angewendet, nämlich die von Saussure und Brunner, und eigentliche Zahlenresultate existiren nur von Saussure*). Seine Methode besteht darin, dass man einen Ballon von ungefähr 20 Litre Inhalt luftleer pumpt, dann die zu untersuchende Luft eintreten lässt, Barytwasser hinzubringt, und nun entweder Stunden lang schüttelt oder unter öfterem Schwenken mehrere Tage lang stehen lässt. Der kohlensaure Baryt wird gesammelt, der an den Wänden haftende mit Salzsäure aufgelöst, und nachdem der erste ausgewaschen und in Salzsäure gelöst ist, beide mit schwefelsaurem Natron gefällt und der schwefelsaure Baryt nach dem Gewichte bestimmt, aus welchem man die Kohlensäure berechnet. Beobachtungen und Correctionen über Temperatur und Luftdruck dürfen nicht fehlen.

Die überaus zahlreichen Versuche, die Saussure nach diesem Ver-

*) Poggend. Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. 19, S. 391.

fahren angestellt und veröffentlicht hat, sind so übereinstimmend, wie nicht viele, die seitdem gemacht worden sind, und zeugen mindestens für dessen Verlässlichkeit. Als später Brunner*) seine Methode beschrieb, mittelst des Aspirators Luft durch eine Anzahl Röhren zu leiten, welche Absorptionsmittel für Wasser und Kohlensäure enthalten, hat man sich allgemein dieser letzteren zugewendet.

Das Verfahren von Saussure wird in den ausgezeichnetsten Lehrbüchern der Chemie kaum mehr beschrieben, und es finden sich auch keine Zahlenresultate ausser seinen eigenen vor, die nach demselben erhalten worden wären. Die Unbequemlichkeit, einen 20 Litre fassenden Ballon leer zu pumpen, Stunden lang zu schütteln, und noch viele Tage die Absorption abzuwarten, endlich der sehr kostspielige Apparat hatten dieser Methode keinen Eingang verschafft. Gleichwohl existirten auch keine Analysen nach dem mit so vielem Beifalle aufgenommenen Brunner'schen Verfahren, und als Hlasiwetz im Jahre 1856 das Brunner'sche Verfahren zu einer Reihe von Untersuchungen anwenden wollte, fand er die Zahlenresultate unter sich so schwankend und so wenig mit den anerkannten Thatsachen der Wissenschaft in Uebereinstimmung, dass er es als vollkommen unbrauchbar verwerfen musste. Bei genauer Prüfung der einzelnen Theile des Apparates fand er als Hauptfehlerquellen:

1. Dass die Schwefelsäure der Trockenapparate Kohlensäure absorbirt.

2. Dass die Kalilauge, die die Kohlensäure aufzunehmen bestimmt ist, Sauerstoff absorbirt.

3. Dass die Menge der Kohlensäure viel zu gering ist, um die Wägungen so vieler Glasgefässe, die zusammen eine Oberfläche von 7 Quadratcentimeter haben mögen, sicher erscheinen zu lassen.

Als er an die Stelle der Schwefelsäure Chlorcalcium zur Austrocknung der Luft anwandte, fand er, dass der ozonisirte Sauerstoff der Luft häufig Chlor aus dem Chlorcalcium austrieb, und dass das Gewicht der Chlorcalciumröhren nach dem Versuche oft leichter als vor demselben war, weil eben das Aequivalent des Chlors $4^1/_2$ mal so gross als das des Sauerstoffs ist. Als Herr Hlasiwetz mir privatim von diesen Thatsachen Kenntniss gab, theilte ich ihm ein Verfahren mit, was ich eben ausgeführt hatte, mit der Aufforderung, dasselbe zu seinen Zwecken zu gebrauchen. Dies ist denn auch durch Dr. Hugo von Gilm unter Leitung von Hlasiwetz geschehen und in den Sitzungsberichten der Wiener Akademie der Wissenschaften (Bd. 24, S. 279) mitgetheilt worden.

Das Verfahren besteht darin, dass man atmosphärische Luft vermittelst ausfliessenden Wassers durch eine lange, etwas geneigte Glasröhre, welche ein Gemenge von Aetzkali und Barythydrat im klar filtrirten Zustande enthält, hindurchsaugt, den gebildeten kohlensauren Baryt, ausgewaschen, mit Salzsäure löst, das Chlorbaryum zur Trockne bringt und

*) Poggend. Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. 24. S. 569.

dann das Chlor mit Zehntel-Silberlösung und chromsaurem Kali bestimmt.

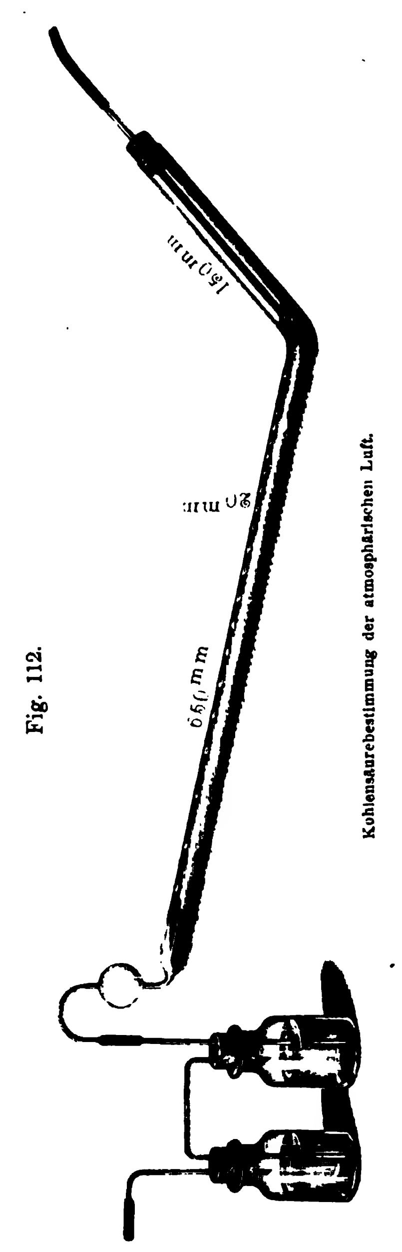


Fig. 112.

Kohlensäurebestimmung der atmosphärischen Luft.

Der Absorptionsapparat ist in Fig. 112 dargestellt. Das Rohr hat zwei ungleiche Schenkel, welche jedoch so gestellt sind, dass ihre oberen Enden in einer horizontalen Linie liegen.

Die Luft kommt von der rechten Seite durch eine enge Glasröhre, welche mit ihrer nach oben aufgebogenen Spitze bis in den langen Schenkel reicht. Es steigt die Luft in kleinen Blasen, welche wie eine Perlenschnur ganz regelmässig hintereinander folgen, an dem wenig geneigten Schenkel in die Höhe, so dass die Zeit des Aufsteigens fast eine ganze Minute dauert. Bei der Kleinheit der Blasen ist diese Zeit hinreichend, ihr vollkommen alle Kohlensäure zu entziehen. Aus der Absorptionsröhre tritt die Luft in zwei vorgelegte kleine Woulf'sche Flaschen, welche dieselbe Flüssigkeit wie die Hauptröhre enthalten. Von diesen Flaschen wird bei ruhiger Leitung keine getrübt. Sollte aber auch die der Absorptionsröhre zunächst liegende eine Trübung zeigen, so ist der Versuch doch noch brauchbar, wenn nur die zweite Flasche sich klar hält. An die zweite Flasche ist ein beliebiger Gasometer oder geschlossenes Metallgefäss, welches mit Wasser gefüllt wird, durch eine Kautschukröhre befestigt. Durch Ausfliessen des Wassers entsteht im Innern des Apparates ein verminderter Druck und die Luft tritt durch die enge Röhre rechter Hand ein. Steht der Apparat in einem Zimmer, so kann man die Luft von aussen durch eine lange Kautschukröhre in das Zimmer leiten und so ohne alle Störung den Versuch zu Ende führen. Das ausfliessende Wasser wird durch

eine 5 Litreflasche aufgefangen und dadurch sehr genau gemessen, weil diese die Marke als einen Kreisstrich am engen Theile des Halses tragen. Wenn die Litreflasche beinahe voll ist, kann man das Wasser gerade bis an die Marke anlaufen lassen. In jedem Falle kann ein geringerer Theil des Wassers in der Flasche durch kleinere Messflaschen ausgemessen werden. An den Gasometer bringt man ein kleines Quecksilbermanometer an, welches den inneren negativen Druck gegen den atmosphärischen Druck anzeigt.

Ein solches Manometer (Fig. 113) besteht aus einer zweischenkeligen Glasröhre, deren eines Ende mit dem Inneren des Gasometers, das äussere mit der Luft in Verbindung steht. Man misst den Unterschied der beiden Niveaus in Millimetern aus, und corrigirt damit das Volum des ausgeflossenen Wassers auf den normalen Barometerstand von 760^{mm}. Ausser der Temperatur wäre noch eine Correction auf Feuchtigkeit zu machen. Die atmosphärische Luft ist nicht mit Wasser gesättigt; sie wird es aber, indem sie in den Apparat tritt, wobei sie sich ausdehnt. Würde man die atmosphärische Luft als ganz trocken annehmen, so würde man zu stark corrigiren. Bis jetzt ist diese Correction noch nicht angebracht worden, weil sie eben sehr schwierig ist. Man könnte die Luft durch eine vorgelegte Chlorcalciumröhre ganz austrocknen und dann die vollständige Feuchtigkeitscorrection anbringen.

Fig. 113.

Manometer.

Die Absorptionsflüssigkeit bereitet man sich in der Art, dass man in ein dünnes Aetzkali Barytkrystalle*) bringt, durch Erwärmen löst, und nun sogleich filtrirt. Da das Aetzkali immer etwas kohlensaures Kali enthält, so entsteht ein Niederschlag von kohlensaurem Baryt, welcher den Vortheil hat, die Flüssigkeiten mit diesem Körper zu sättigen, so dass jede neu gebildete Menge kohlensauren Baryts sich ausscheiden muss.

Nachdem man den Aspirator oder Gasometer mit Wasser, die Röhren und Flaschen mit der Absorptionsflüssigkeit gefüllt hat, versucht man die Dichtigkeit des Apparates, indem man das Kautschukrohr rechter Hand mit einem Quetschhahne schliesst, und Wasser aus dem Aspirator ausfliessen lässt. Es tritt jedenfalls ein Wasserstrahl aus, theils von der Aus-

*) Die Krystalle des Barythydrats bereitet man sich am leichtesten dadurch, dass man aus möglichst reinem kohlensauren Natron sich Aetznatron verschafft, und dies ohne weitere Concentration mit Glasheberu in Flaschen abzieht. Von diesem Aetznatron kann man den alkalimetrischen Werth durch Titriren ermitteln und nun das Aequivalent krystallisirtes Chlorbaryum dafür berechnen. Man bringt eine beliebige Menge dieses Aetznatrons in einem gusseisernen Grapen zum Kochen, setzt dann die berechnete Menge Chlorbaryum zu und kocht auf. Man entfernt das Gefäss vom Feuer und lässt bedeckt absetzen, ohne vollständig abkühlen zu lassen. Sobald die Flüssigkeit klar genug ist, zieht man sie vorsichtig mit reinen Glashebern in weithalsige Flaschen ab. Nach vollständigem Abkühlen setzt die Flüssigkeit eine verhältnissmässig grosse Menge Aetzbaryt ab, welche man auf Trichtern sammelt, etwas abspritzt und dann, wenn eine solche vorhanden ist, auf der Centrifugalmaschine trocken schwingt.

dehnung der im Apparate enthaltenen Luft, theils von einem geringen Zusammenschlagen der Wände des Aspirators. Allein dieser Wasserstrahl muss bald schwächer werden, dann in Tröpfeln übergehen und auf einmal aufhören. Fliesst ununterbrochen Wasser aus, so ist der Apparat undicht. Man sucht diese Stelle, indem man vom Aspirator aus die einzelnen Kautschukröhren von aussen zukneift, wodurch der weitere Theil des Apparates abgeschnitten wird. Man findet so, ob die Undichtheit an den Korken der Flaschen, an den Kautschukröhrenverbindungen oder im Aspirator selbst liegt. Sobald der Apparat dicht ist, bemerkt man die Zeit des Anfangs des Versuches, den Barometerstand und später die Temperatur des ausfliessenden Wassers. Die Temperatur der Luft hat keinen Einfluss, weil sie sich im Apparate mit der Temperatur des Wassers und der Wände ins Gleichgewicht stellt, und das ausfliessende Wasser nur von dem Volum der Luft im Aspirator selbst abhängig ist. Man regulirt den Ausfluss des Wassers so, dass nur einzelne kleine Blasen im Absorptionsrohre aufsteigen, und dass keine Flüssigkeit aus einem Gefässe ins andere übergerissen werde. Bei den ersten 2 bis 3 Litren Wasserausfluss bemerkt man kaum eine Trübung in der Barytflüssigkeit, dann aber stellt sie sich ein und nimmt rasch zu, so dass der kohlensaure Baryt in dicken Flocken in der Flüssigkeit schwimmt. Man lässt mindestens 20 Litre Luft durchgehen, ehe man den Versuch beendigt. Wenn die dem Aspirator zunächst stehende kleine Flasche ganz klar geblieben ist, so kann man sicher sein, dass alle Kohlensäure in der Röhre absorbirt worden ist. Man bereitet sich nun ein kleines Filtrum aus gut durchlassendem Papiere vor, und befreit etwas destillirtes Wasser durch Kochen von aller Kohlensäure. Auch ist es zweckmässig, dieses Waschwasser durch Schütteln mit kohlensaurem Baryt mit diesem Körper zu sättigen, um jede Lösungskraft auf diesen Körper zu beseitigen. Man löst nun den Absorptionsapparat ab, giesst erst den Inhalt der ersten Flasche, wenn sie trübe ist (sonst nicht), auf das Filtrum, dann den Inhalt der Absorptionsröhre aus dem schwanenhalsartig gebogenen Ende. Die Gefässe spült man mit dem ausgekochten noch heissen Wasser aus und bringt die Waschflüssigkeiten auf das Filtrum. Den Niederschlag wäscht man ebenfalls mit heissem Wasser rasch aus, indem man den Trichter in den Zwischenzeiten mit einer Glasplatte bedeckt hält. Wenn dies zur Genüge geschehen ist, giesst man eine sehr dünne und erwärmte Salzsäure, welche beim Verdunsten in einem Platintiegel nichts hinterlässt, in die Absorptionsröhre, um den noch festhaftenden kohlensauren Baryt zu lösen; diese Waschflüssigkeit giesst man auf dasselbe Filtrum, nachdem man eine Platin- oder Porzellanschale unter den Trichter gesetzt hat. Der kohlensaure Baryt löst sich leicht unter Aufbrausen auf und filtrirt als Chlorbaryum in die untergesetzte Schale. Man süsst mit heissem Wasser aus, bis die abfliessende Flüssigkeit mit Silberlösung keine Reaction mehr giebt. Das saure Chlorbaryum verdampft man zur Trockne, wobei jeder Verlust durch Spritzen sorgfältig zu vermeiden ist. Wasserbad ist das sicherste. Auch kann man mit einem

Nürnberger Nachtlicht diese Operation sehr sicher ausführen, wobei die Flamme etwas entfernt sein muss. Stellt man die Platinschale auf ein enges und dickes Drahtnetz, so entsteht ebenfalls bei einer kleinen Weingeistflamme kein Kochen. Die eingetrocknete Masse muss etwas stärker erhitzt werden, um jede Spur freier Säure auszutreiben. Man löst nun das Chlorbaryum in einem Becherglase auf, zersetzt es durch tropfenweise zugesetzte Lösung von reinem schwefelsauren Natron, bis dies in einem kleinen Ueberschusse vorhanden ist. Man setzt nun chromsaures Kali zu, und titrirt das Chlor mit Zehntel-Silberlösung. Wenn man das Chlorbaryum nicht durch schwefelsaures Natron zersetzt, so müsste man es ganz durch chromsaures Kali zersetzen, wobei sich hellgelber chromsaurer Baryt bildet, der zwar auch die Austitrirung nicht verhindert, aber doch mehr stört, als der ganz weisse schwefelsaure Baryt.

Die verbrauchten Cubikcentimeter Zehntel-Silberlösung mit 0,0022 multiplicirt geben die Kohlensäure in Grammen. Diese verwandelt man nach der ersten vorgedruckten Tafel (Seite 435) in Cubikcentimeter von normalen Constanten, d. h. 0° Cent. und 760^{mm} Druck. Um diese Operation abzukürzen, ist in der zweiten, diesem Paragraphen vorgedruckten Tafel diese Verwandlung schon für die ersten neun ganzen Zahlen des Zahlensystems voraus ausgeführt. Man berechnet also damit die Cubikcentimeter Zehntel-Silberlösung direct in Cubikcentimeter kohlensaures Gas von 0° Cent. und 760^{mm} Luftdruck. Die durchgesaugte Luft ist ebenfalls auf diese Constanten reducirt worden, und indem man das Volum der Kohlensäure in das der Luft + Kohlensäure dividirt, erhält man das procentische Volumverhältniss der Kohlensäure in der Luft selbst.

Nach diesem Verfahren wurden von Herrn Hugo von Gilm 19 Kohlensäurebestimmungen gemacht, welche zwischen 3,82 bis zu 4,58 Volumtheilen auf 10000 Volumtheile Luft sich bewegen, und im Mittel 4,15 Volum CO_2 auf 10000 Luft ergaben, eine Zahl, die mitten in den Saussure'schen Angaben liegt. Die Uebereinstimmung dicht hintereinander vorgenommener Versuche ist wirklich überraschend, und es scheint hiermit ein sehr leichtes und ganz zuverlässiges Verfahren gegeben.

Es sei mir erlaubt, zwei von mir nach demselben Principe ausgeführte Versuche anzuführen, von denen der erste im Juli 1856 statt fand.

In acht Messungen waren 40294 CC. Wasser ausgeflossen. Der mittlere Druck im Aspirator betrug $761{,}7^{mm}$ Barometerstand weniger $25{,}7^{mm}$ des Manometers, also 736^{mm}; die mittlere Temperatur betrug 14,4° Cent.

Das aus dem kohlensauren Baryt erhaltene Chlorbaryum war = 18,9 CC Zehntel-Silberlösung gefunden worden.

Die Berechnung stellt sich nun so:

Die 40294 CC. Luft auf 760^{mm} corrigirt sind $= \frac{40294 \,.\, 736}{760} = 39021$ CC

Diese von 14,4° Cent. auf 0° corrigirt sind = 37068 CC. von normalen Constanten.

Die 18,9 CC. Zehntel-Silberlösung sind = 18,9 × 0,0022 = 0,04158 Grm. Kohlensäure und diese nehmen ein Volum von 21,142 CC. von normalen Constanten ein. Da diese Kohlensäure in der Luft enthalten war, so muss sie noch dazu addirt werden, und die Luft betrug 37089,142 CC. Wollen wir nun die Volumen CO_2 in 10000 messen, so haben wir:

$$37089{,}142 : 21{,}142 = 10000 : x$$

$$x = \frac{211420}{37089{,}142} = 5{,}7.$$

Demnach enthielt die Luft 5,7 Volum Kohlensäure in 10000 Volumen, eine Zahl, die ebenfalls bei Saussure vorkommt, jedoch schon zu den höheren gehört. Die Luft war nicht vom freien Felde genommen, sondern der Versuch in einem Hofe mitten in der Stadt Coblenz angestellt.

Bei einem zweiten, einen Monat später angestellten Versuche wurden für 20000 CC. Luft von normalen Constanten 9 CC. Zehntel-Silberlösung = 10,068 CC. Kohlensäure erhalten. Dies giebt 5,03 Theile auf 10000.

4. In ausgeathmeter Luft.

Die Bestimmung der ausgeathmeten Kohlensäure kann leicht in den Kreis maassanalytischer Operationen gezogen werden, da man eine sehr genaue Bestimmung der Kohlensäure in der Silbermethode hat. Es kann hier vorausgeschickt werden, dass die Respirationsliteratur ungemein reich und vollständig ist, und dass die Versuche von Scharling, Andral und Gavarret, Regnault und Reiset, Vierordt, Valentin und Anderen in wissenschaftlicher Beziehung fast nichts zu wünschen übrig lassen. Sie bestimmen ebensowohl die ganze Menge der in einer gewissen Zeit ausgeathmeten Kohlensäure, als auch den procentischen Antheil dieser Luft an Kohlensäure. Alle diese Beobachter arbeiten mit sehr complicirten und kostspieligen Apparaten. Es kommt jedoch hierauf gar nichts an, wenn es sich darum handelt, feststehende unbezweifelte Thatsachen für die Wissenschaft zu gewinnen. Anders stellt sich jedoch die Frage, wenn in einzelnen Fällen zu physiologischen oder pathologischen Zwecken aus der Bestimmung der ausgeathmeten Kohlensäure Nutzen gezogen werden soll. Es kann nicht jedem Arzte, welcher solche Fragen stellen will, zugemuthet werden, solche kostbare Apparate anzuschaffen, und es schien wünschenswerth, einfache, leicht zu handhabende und doch sicher arbeitende Instrumente zu solchen Zwecken zu besitzen. Bei den hierüber angestellten Versuchen stellte es sich vorerst als unzweifelhaft heraus, dass es nicht möglich ist, die Luft, sowie sie aus den Lungen kommt, ohne Weiteres durch die Absorptionsapparate circuliren zu lassen. Der durch

den Widerstand der Flüssigkeit veranlasste Druck bringt bei dem Ausathmenden ein so unnatürliches und unbehagliches Gefühl hervor, dass man diesen Versuchen, wenigstens in Rücksicht auf die Menge der ausgeathmeten Luft, nicht das geringste Zutrauen schenken könnte. Sodann ist die Absorption der mit einem permanenten Gas stark verdünnten Kohlensäure so langsam, dass bei der grossen Menge der ausgeathmeten Luft dieselbe nicht lange genug in den Apparaten verweilen kann, sondern von der nachfolgenden fortgedrängt wird, ehe sie ihre Kohlensäure abgegeben hat. Als vier mit Kali-Baryt gefüllte Absorptionsflaschen hintereinander gestellt wurden, zeigte die letzte noch bedeutende Fällungen. Bei einer noch grösseren Anzahl war der Widerstand gar nicht mehr zu überwinden. In einen im Gleichgewichte schwebenden Respirometer (Fig. 114) athmete

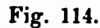


Fig. 114.



Respirometer.

ich in einem Zuge 3300 bis 3600 CC. Luft aus, und füllte bei ruhigem Athmen einen Gasometer von 47 Litre Inhalt in vier Minuten. Es würde dies auf die Stunde 705 Litre Luft betragen. Solche Mengen können allerdings nicht binnen einer Stunde durch Apparate von noch handlichen Dimensionen durchgetrieben werden. Es stellte sich also als nothwendig heraus, die Messung der ausgeathmeten Luft und ihre Analyse zu trennen. Was nun die Messung betrifft, so könnten wir diesen Theil den Physiologen und Aerzten überlassen. Da jedoch diese Apparate sehr selten vorkommen,

so dürfte eine Anleitung zu ihrer Construction und ihrem Gebrauch nicht ungern von Manchem gesehen werden. Ein solches Instrument, welches auch den Namen Respirometer trägt, weil man die Capacität der Lungen damit messen kann, ist ein im Gleichgewicht schwebender Gasometer (Fig. 114) mit graduirter Glocke. Der Haupttheil ist eine möglichst cylindrische Glocke von Glas mit einem starken Knopf an der Spitze. Sie muss stark von Glas sein. Erst wenn man diese Glocke besitzt, beginnt man mit der Zurichtung des Apparates, da alle anderen Theile sich nach Maass herstellen lassen. Der Durchmesser der Glocke kann 220 bis 250^{mm} sein, und ihre Höhe 400 bis 450^{mm}. Diese Glocke muss an ihrem untern Rande mit Blei beschwert werden, weil sie sonst nicht stabil schwimmt, sondern umzuschlagen droht, was sich durch ein schiefes Anlegen an das Wassergefäss zu erkennen giebt. In dieser Lage können die Grade nicht abgelesen werden. Diese Beschwerung mit Blei ist sehr schwierig anzubringen, und es wäre zu wünschen, dass solche Glocken mit einem schweren Glasrande schon in der Glashütte angefertigt würden. Dicke, kreisförmig gebogene Bleiplatten mit untergelegtem Leder können an die Glocke angebunden oder gekittet werden. Die Glocke muss nun graduirt werden. Man stürzt sie um, und setzt sie auf ein Lager, dass ihr oberer Rand ganz horizontal liegt, was durch eine in zwei zu einander rechtwinkligen Richtungen aufgelegte Libelle gefunden wird. Man misst nun ganze Litreflaschen Wasser sorgfältig hinein und bezeichnet den Wasserstand aussen an einem aufgeklebten Papierstreifen durch einen Bleistiftstrich. In dieser Art misst man die Glocke voll. Die Bleistiftstriche werden nachher, wenn die Glocke horizontal liegt, mit einem Diamantgriffel sorgfältig auf das Glas übertragen und mit Zahlen nach Tausenden von CC. bezeichnet. Die Zwischenräume zwischen je 2 Tausenden theilt man mit einem Zirkel in 10 oder 5 gleiche Theile, und hat so 100 oder 200 CC. direct auf der Glocke stehen. Man kann noch leicht 10 CC. abschätzen, was bei den grossen hier vorkommenden Zahlen eine genügende Schärfe giebt.

Diese Glocke wird von Gegengewichten, die über Rollen gehen, in dem Gerüste getragen, wie dies aus der Zeichnung ohne Weiteres klar ist. Das äussere Wassergefäss wird aus starkem Zinkblech gemacht, und hat an der vordern und hintern Seite ein eingekittetes schmales, aber so langes Fenster, als das Gefäss selbst hoch ist, um den Stand des Wassers in der Glocke beobachten zu können. Da die Glocke an zwei Schnüren hängt, so kann sie sich nicht drehen, und die darauf geschriebenen Striche und Zahlen bleiben immer zwischen den Glasfenstern. Die Zu- und Ableitungsröhren gehen in der Mitte durch den Boden. Die Einathmungsröhre soll mindestens 20^{mm} weit sein. Der Theil unter dem Boden neigt sich nach aussen, und ist mit einem Korke oder einer aufgeschraubten Kappe geschlossen. Es hat dies den Zweck, übergetretenes und durch Einathmen condensirtes Wasser, sowie auch nach jedem Versuche die Luft selbst wieder herauslassen zu können, ohne das Mundstück abzulösen. Die zweite

oder Auslassröhre kann 10mm Durchmesser haben. Sie wird gebraucht, wenn man die im Gasometer enthaltene Luft durch einen Absorptionsapparat gehen lassen will; sonst ist diese Röhre verschlossen.

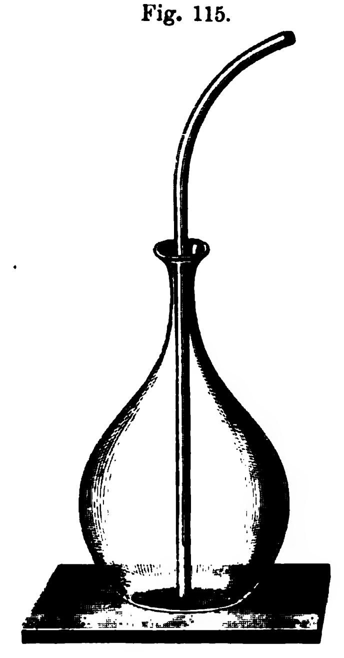
Wenn man den Stopfen bei *m* löst, so sinkt die Glocke herunter, falls sie noch ein kleines Uebergewicht über die Gegengewichte hat. Dies soll jedoch nur sehr klein sein, um dem Ausathmenden keinen Widerstand zu leisten. An dem weiten Rohre ist ein langes Stück Kautschukrohr von gleichem Durchmesser befestigt, an dessen Ende sich ein Mundstück mit zwei Ventilen befindet. Die Ventile bestehen aus schief liegenden Kautschukplättchen, und der lichte Durchmesser der Ventile ist mindestens dem der ganzen Röhre gleich. Das eine Ventil lässt Luft ein, das andere aus, so dass wenn eine Person das Mundstück in den Mund nimmt und die Nase mit der Hand schliesst, sie nothwendig alle ausgeathmete Luft in den Gasometer treiben muss. Um hier jeden Widerstand zu beseitigen, kann man auch im Augenblick des Einathmens in den Respirometer die Gegengewichte etwas vermehren, wodurch die Glocke etwas Steigkraft erhält, und die ausgeathmete Luft vom Munde weggenommen wird. Zunächst wird mit diesem Instrumente die Grösse der Lungenbewegung gemessen, indem man 4 bis 5 volle Inspirationen mit aller Kraft in den Gasometer austreibt. Beim Ablesen des Gasometers muss das sperrende Wasser in und ausserhalb der Glocke gleich hoch stehen. Man kann dies jedesmal leicht durch Ziehen an den Gewichten oder Drücken auf den Knopf der Glocke erreichen. Die innere Luft hat alsdann atmosphärische Spannung. Dividirt man die Summe der ausgeathmeten Cubikcentimeter Luft durch die Zahl der Athemzüge, so erhält man die Grösse der cubischen Lungenbewegung. Es ist auffallend, wie sich schon durch diese Zahlen die verschiedenen Individuen nach Geschlecht, Alter, Musculatur unterscheiden, und zwar ganz entsprechend der Ansicht, die man von der Körperkraft eines Menschen durch äussere Anschauung und Umgang gewonnen hat. Es soll nun auch die Quantität der normal ausgeathmeten Luft ermittelt werden. Hierbei muss der Ausathmende sich einige Uebung verschaffen, damit er den ganz ungezwungenen Rhythmus seiner Athembewegungen beibehalte, und man notire die ersten Versuche lieber gar nicht. Wenn er diese Uebung erlangt hat, nimmt er das Mundstück in den Mund, eine andere Person notirt den Stand einer Secundenuhr und giebt dem Athmenden ein Zeichen, dass er beginnen soll. Er hält nun die Nase zu, und athmet ganz ruhig, was am besten erreicht wird, wenn er nicht an den Versuch, sondern an ganz andere Dinge denkt. Sobald der Gasometer beinahe ganz gefüllt ist, unterbricht die leitende Person den Versuch mit einem Zeichen und mit Notirung der Zeit. Die Anzahl der Athemzüge kann die leitende Person ebenfalls zählen, indem der Gasometer bei jedem Athemzuge ruckweise aufsteigt. Man lässt nun den Gasometer wieder heruntersinken, indem man den Stopfen bei *m* löst und die Schalen etwas erleichtert, und der Versuch kann beliebig oft wiederholt werden. Man

erfährt so die ganze Quantität der Luft, welche ein Mensch in einer gegebenen Zeit ausathmet.

Um den Kohlensäuregehalt dieser Luft zu bestimmen, schliesst man die Einathmungsröhre durch eine Klemme ab, oder man knickt das elastische Rohr scharf um, wodurch es sich von selbst luftdicht schliesst, und befestigt den Absorptionsapparat (Fig. 112) an die dünnere Röhre des Gasometers, beschwert den Kopf der Glocke mit Gewichten und drückt die Luft durch den Absorptionsapparat hindurch. Die Spannung der inneren Luft erkennt man an dem Unterschiede der beiden Wasserniveaus. Es lässt sich auch das kleine Manometer (Fig. 113) auf dieser Ausblasungsröhre anbringen, wodurch man die Spannung der inneren Luft über die äussere in Millimetern von Quecksilber ablesen kann. Die Ablesung der durchgetriebenen Luft geschieht an der Glocke selbst, und die Bestimmung des kohlensauren Baryts durch Silber wie oben bei der atmosphärischen Luft beschrieben worden ist. Damit die Flüssigkeit im Gasometer selbst keine Luft absorbire, ist es zweckmässig, den Gasometer vorher mit ausgeathmeter Luft gefüllt stehen zu lassen. Auch wendet man als sperrende Flüssigkeit eine Salzlösung an, etwa von Kochsalz, Chlorcalcium, Chlorzink, welche Salzlösungen ungemein wenig Kohlensäure absorbiren.

Wenn man auf die Messung der ganzen Summe der ausgeathmeten Luft verzichtet, und nur den procentischen Gehalt an Kohlensäure ermitteln will, so kann man mit einem viel kleineren Apparate zum Ziele kommen.

Fig. 115.



Für ausgeathmete Luft.

Man bediene sich zu diesem Zwecke einer Litreflasche, welche mit ausgeathmeter Luft gefüllt wird. Diese Flasche ist leer (Fig. 115) und wird durch eine weite Glasröhre mit Luft gefüllt. Man sorge dafür, dass der neben der Einathmungsröhre befindliche freie Raum des Halses der Flasche keinen grösseren Querschnitt als die Röhre selbst habe, indem man diese dick genug wählt. Man nimmt das freie Ende der Röhre in den Mund und athmet stark in die Flasche, während man beim Einathmen die Röhre einen Augenblick aus dem Munde nimmt. Die ausgeathmete Luft verdrängt die in der Flasche enthaltene Luft vom Boden anfangend nach oben, und wenn gleich hier eine Vermischung stattfindet, so muss doch bald, da die neu hinzukommende Luft wieder ausgeathmet ist, die Flasche mit dieser Luft vollkommen

gefüllt sein. Zweckmässig ist es, die Flasche verkehrt, mit der Oeffnung nach unten, zu halten, weil alsdann das condensirte Wasser von selbst abfliesst. Während man die Einathmungsröhre auszieht, bläst man noch stark in die Flasche, so dass beständig ein Strom Luft zum Halse hinaus geht. Im selben Augenblicke, wo man die Einathmungsröhre entfernt, setzt man die mit Kali-Baryt gefüllte Glasröhre (Fig. 116), die mit einem die Flasche genau schliessenden Korkstopfen und am andern Ende mit einem Kautschukrohr und Quetschhahn versehen ist, auf die Flasche und schliesst so die innere Luft vollkommen ab. Oeffnet man nun den Quetschhahn an dieser Röhre, so fliesst etwas Absorptionsflüssigkeit in die Flasche und trübt sich im Augenblick. Durch diese Absorption entsteht in der Flasche eine Luftverdünnung, und bei einer zweiten Oeffnung des Quetschhahns strömt die Absorptionsflüssigkeit im Strahle in die Flasche. Durch Umschwenken und Stehenlassen bewirkt man in kurzer Zeit eine vollständige Absorption der Kohlensäure, und da die Flasche hermetisch verschlossen ist, kann man den Versuch jede beliebige Zeit stehen lassen. Bei genügendem Schütteln ist die Absorption in $^1/_4$ Stunde zuverlässig beendigt, und man kann zur Bestimmung des kohlensauren Baryts übergehen. Man bereitet sich ein kleines Filtrum auf einem mit einer Glasplatte zu bedeckenden Trichter vor, giesst den Inhalt der Flasche auf dieses Filtrum, spült mit heissem, frisch ausgekochtem Wasser nach und süsst vollständig aus, bis die ablaufende Flüssigkeit rothes Lackmuspapier nicht mehr bläut. Man löst nun den kohlensauren Baryt in Salzsäure auf, filtrirt und verfährt wie oben bei der atmosphärischen Luft. Es ist nun wohl der Mühe werth, bei einem neuen und so sehr abgekürzten Verfahren einige wirkliche Versuche zu registriren.

Fig. 116.

Kali-Barytröhre.

Eine vollgeathmete Flasche fasste 970 CC. und zeigte beim Abschliessen 19° Cent. bei 752 Millim. Barometerstand. Corrigiren wir die 970 CC. von 19° C. auf 0° C., so geben sie 906,5 CC. und von 752 Millim. auf 760 Millim. 897 CC.

Der kohlensaure Baryt in Chlorbaryum verwandelt und mit schwefelsaurem Natron im Ueberschusse zersetzt, gebrauchte 27,4 CC. Zehntel-Silberlösung. Diese entsprechen $27,4 \times 0,0022 = 0,06028$ Grm. Kohlensäure, und diese nehmen ein Volum von 30,651 CC. ein.

Nun ist $897 : 30,65 = 100 : 3,42$.

Die ausgeathmete Luft enthielt also 3,42 Proc. kohlensaures Gas.

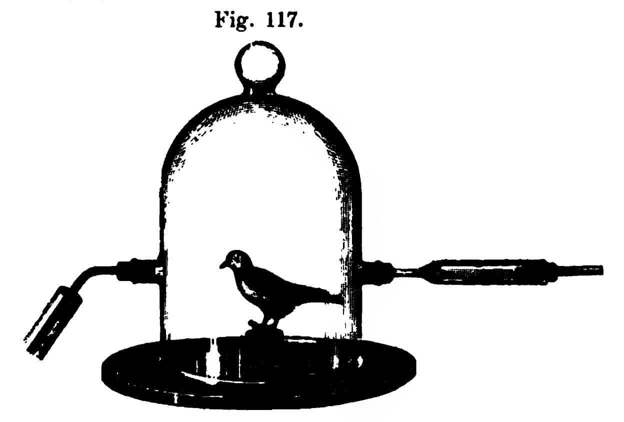
Bei einem zweiten Versuche mit derselben Flasche wurden 27,3 CC. Zehntel-Silberlösung, also fast ganz dieselbe Menge gebraucht.

Eine Flasche, welche genau bis an den Stopfen 1000 CC. enthielt, gab bei 750^{mm} Bar. und 20° Cent. eine Menge kohlensauren Baryt, wel-

cher durch 30,15 CC. Zehntel-Silberlösung gemessen war. Nach Anbringung aller Correctionen berechnet sich die Kohlensäure zu 3,67 Proc. des Volums der Luft, sehr nahe mit den ersten Versuchen übereinstimmend.

Wenn man die ausgeathmete Kohlensäure kleiner Thiere bestimmen will, so kann man sich dazu leicht einen passenden Apparat verschaffen. Es giebt Luftpumpen-Glocken mit zwei gegenüberstehenden Tubuli, deren man sich zum Durchschlagen des elektrischen Funkens durch Gasarten und das Vacuum bedient. Eine solche auf einem geschliffenen Glasteller stehende Glocke (Fig. 117) nimmt das Thier sammt seiner Nahrung auf.

Fig. 117.



Respiration kleiner Thiere.

An den einen Tubulus (rechts) befestigt man eine mit Kalk-Glaubersalz gefüllte Glasröhre, um alle Kohlensäure der atmosphärischen Luft aufzunehmen. An die andere Seite befestigt man den unter Fig. 112 beschriebenen Absorptionsapparat, und diesen setzt man mit einem Aspirator in Verbindung. Man kann zu diesem Zwecke den Respirometer aus Fig. 114 anwenden, indem man das engere Kautschukrohr anlegt, das weitere aber verschliesst, und die Schalen mit schwereren Gewichten belastet, wodurch er zum Aspirator wird.

Da die Bestimmung der Kohlensäure nach diesen Methoden so ungemein scharf ist, so liessen sich eine Menge interessanter Fragen noch einmal an dieselben stellen, z. B. die Bestimmung der ausgeathmeten Kohlensäure von Insecten, Larven, von reifen Früchten, von Pflanzen bei Nacht etc., und es dürfte nicht schwer fallen, mit Beibehaltung des Princips leicht die Apparate zu den einzelnen Zwecken passend zu machen.

Bestimmung der Kohlensäure und kohlensaurer Salze aus dem Gasvolum.

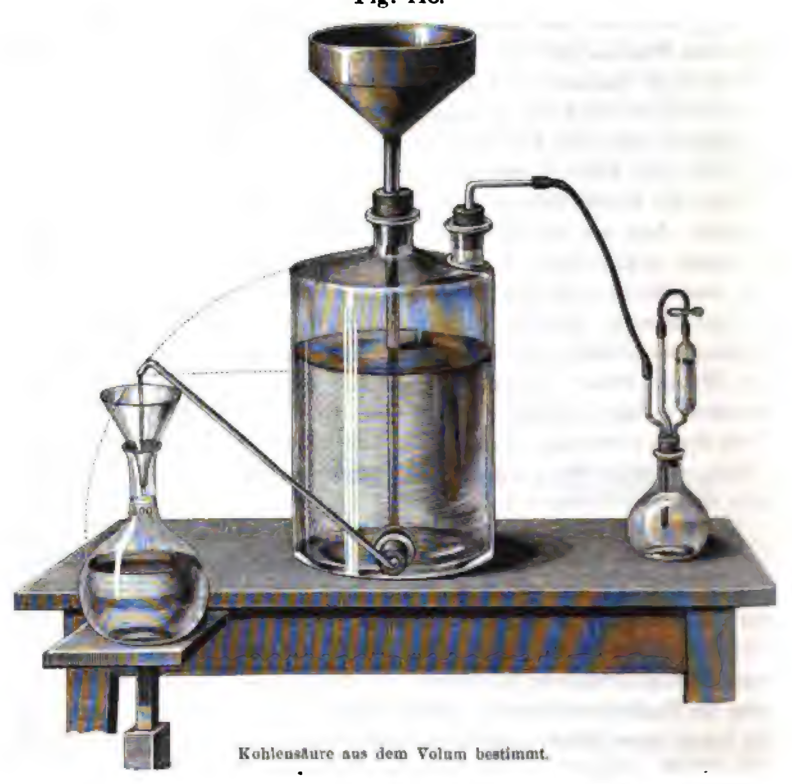
Die Bestimmung des aus einer gegebenen kohlensauren Verbindung durch Säuren entwickelten Gases ist mit Anwendung des näher zu be-

schreibenden Apparates eine so ungemein leichte Operation, dass es nahe lag, dieselbe zu einer maassanalytischen zu gestalten, um daraus praktischen Nutzen zu ziehen. Hat man die in einem Körper enthaltene Kohlensäure entwickelt, so erhält man dieselbe mit Wasserdampf gesättigt unter einem bestimmten Drucke und von einer bestimmten Temperatur. Der Physiker bringt an dem gemessenen Volum die Correctionen der Feuchtigkeit, des Barometerstandes und der Temperatur an, um das Volum der Kohlensäure im trockenen Zustande bei 760^{mm} Druck und bei 0^0 C. zu erhalten. Wir suchen uns von diesen Correctionen, welche zehnmal soviel Zeit als die Operation der Entwickelung und Messung hinwegnehmen, dadurch frei zu machen, dass wir gleich vorher oder nachher eine bestimmte Menge einer reinen kohlensauren Verbindung in demselben Apparate und unter genau denselben Umständen zersetzen, und das daraus entwickelte kohlensaure Gas messen. Wollen wir den Gehalt eines Körpers an Kohlensäure bestimmen, so nehmen wir zum Gegenversuch und als Titresubstanz eine solche Menge reines kohlensaures Natron oder kohlensauren Kalk oder kohlensauren Baryt, welche genau 1 Grm. Kohlensäure enthalten. Wollen wir aus der Kohlensäure sogleich die kohlensaure Verbindung berechnen, so wägen wir von der reinen kohlensauren Verbindung 1 Grm. ab, und messen die ausgetriebene Kohlensäure.

Wir haben nun zunächst den Zersetzungs- und Messapparat Fig. 118 a. f. S. genauer zu betrachten. Eine Woulf'sche Flasche von 2 bis 3 Litre Inhalt, welche nahe an dem Boden einen Tubulus hat, ist in einem ihrer Hälse mit einem Eingusstrichter versehen, dessen gläserne Röhre bis nahe an den Boden der Flasche führt. Der zweite seitliche Hals ist mit einer im rechten Winkel gebogenen Glasröhre versehen, welche das Gas zuleiten soll. In dem am Boden befindlichen Tubulus geht eine Glasröhre mit harter Reibung durch einen Kork. Diese Glasröhre hat die Länge der Flasche bis an den Kork, und ist mit zwei kleinen im rechten Winkel nach entgegengesetzten Seiten umgebogenen Enden versehen. Die Glasröhre lässt sich im Korke drehen, aber nicht der Kork in dem Tubulus, was man dadurch leicht erreicht, dass man die Oeffnung im Korke so weit macht, dass der Kork fester in dem Tubulus, als die Glasröhre im Korke sitzt. Das Entwickelungsgefäss ist eine gewöhnliche, etwas weithalsige Kochflasche, deren Hals mit einem sehr guten Korke versehen ist. In diesem Korke sind drei Bohrungen. Durch die eine entweicht das entwickelte Gas in die Woulf'sche Flasche, durch die zweite geht die mit Salzsäure angefüllte und oben durch einen Quetschhahn verschlossene Röhre, und die dritte dünne Glasröhre hat den Zweck, soviel Luft aus dem Apparate in die Salzsäureröhre zu lassen, als aus dieser Salzsäure ausfliesst. Es wird dadurch das innere Volum des Apparates durch Hinzulassen ungemessener Mengen Salzsäure nicht im geringsten geändert. Die Bedeutung des Apparates ist hieraus schon klar: es fliesst aus der gebogenen Röhre ebensoviel Flüssigkeit aus, als sich Kohlensäure entwickelt hat, und man hat nur die ausgeflossene Menge Flüssigkeit genau zu messen.

Der Versuch selbst wird in folgender Art angestellt. Erst muss der Apparat auf luftdichten Schluss geprüft werden; zu diesem Zwecke neigt

Fig. 118.



Kohlensäure aus dem Volum bestimmt.

man die Ausflussröhre, während der ganze Apparat zusammensteht, tief herab. Es fliesst dann etwas Flüssigkeit aus. Hört das Ausfliessen plötzlich auf und kommen keine Tropfen nach, so ist der Apparat dicht. Fliessen immer Tropfen aus, so ist eine Undichtheit vorhanden. Man kneift nun die verbindende Kautschukröhre fest zusammen. War die Undichtheit im Entwickelungsgefässe, so hört nun das Tröpfeln auf; im Gegentheile war sie an den beiden Korken der Woulf'schen Flasche. Da diese niemals gelüftet zu werden brauchen, so kann man sich durch jedes Mittel, Kitt und Blase, ihrer Dichtheit versichern. Schliesst der Apparat gut, so kann man zum Versuche übergehen. Man löst die Entwickelungsflasche ab, indem man sie aus der Kautschukröhre zieht, und neigt die Ausflussröhre an der Woulf'schen Flasche, bis sie auf dem Niveau der Wasserfläche steht und einige Tropfen Wasser ausfliessen. Die Luft in der Flasche hat nun atmosphärischen Druck; die Ausflussröhre ist vor und nach dem Versuche ganz mit Wasser gefüllt. Das eigentliche Maass

des Druckes ist das Niveau des Wassers in der Trichterröhre. Da diese inmitten des ganzen Wasserspiegels steht, so kann man sehr scharf ablesen. Die Empfindlichkeit des Apparates ist so gross, dass wenn man bei gehörigem Schlusse die Hand nur in die Nähe der Flasche hält, schon einige Tropfen Wasser nach kurzer Zeit ausfliessen. Zur Entwickelung der Kohlensäure nimmt man eine mit soviel Wasser verdünnte Salzsäure, dass sie nicht mehr raucht. Man löst die gekrümmte Kautschukröhre und saugt bei offen gehaltenem Quetschhahne die Salzsäure in die dazu bestimmte Röhre, und zuletzt noch etwas Luft, dass die Spitze der Röhre im Glase nicht mit Salzsäure, sondern mit Luft gefüllt ist. In die Kochflasche bringt man jetzt den gewogenen Körper, welcher untersucht werden soll. Man verbindet die Kautschukröhre wieder mit der in die Entwickelungsflasche hineinreichenden Luftröhre, setzt den Kork mit Wasser befeuchtet fest auf, verbindet den Apparat mit dem Gasbehälter und lässt nun die Salzsäure durch kurzes Oeffnen des Quetschhahns allmälig auf die Substanz fliessen. Es fliesst nun sogleich Wasser aus der Woulf'schen Flasche aus, welches man in Litreflaschen oder 500 oder 300 CC. Flaschen auffängt. Nachdem die Gasentwickelung beendigt ist, was man daran erkennt, dass beim Zulassen von Salzsäure und Schütteln kein Wasser mehr ausfliesst, stellt man den Druck der Luft im Gasbehälter wieder auf atmosphärischen, indem man die äussere Röhre so lange neigt, bis die Flüssigkeit der inneren Röhre wieder genau im Horizont der Flüssigkeit der Flasche steht. Als Messflüssigkeit kann man eine concentrirte Lösung von Kochsalz, Chlorcalcium oder Chlorzink nehmen, oder noch besser reines Wasser mit einer dünnen Schichte Mandelöl bedeckt.

Es kommt nun auf die genaueste Messung des ausgeflossenen Wassers an. Zu diesem Zwecke lässt man aus einer gut getheilten Quetschhahnbürette Wasser in die geaichte Flasche fliessen, bis diese bis zur Marke im Halse gefüllt ist. Das aus der Bürette ausgeflossene Wasser zieht man vom Gehalte der gemessenen Flasche ab, um das Volum des ausgeflossenen Wassers zu erhalten. In diesem ist eine kleine Menge enthalten, welche nicht dazu gehört, nämlich diejenige, welche das innere Trichterrohr auf die Höhe füllte, um welche der Wasserspiegel in der Woulf'schen Flasche gesunken ist. Dieser Fehler ist sehr klein, und nur bei absoluten Messungen zu beachten. Bei allen Messungen nach Art des Titrirverfahrens ist er proportional der Menge des ausgeflossenen Wassers und also in beiden Angaben gleichmässig enthalten. Man kann ihn corrigiren, wenn man sich ein Stück der inneren Röhre zur Seite gelegt hat, und dies ebenso hoch von dem ausgeflossenen Wasser füllt, als der Wasserspiegel gesunken ist, und nun erst zur Messung des ausgeflossenen Wassers schreitet.

Es kam nun darauf an, den Grad der Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Methode durch Versuche zu ermitteln, denn in Schnelligkeit und Bequemlichkeit der Ausführung wird sie kaum von einer reinen Titriranalyse übertroffen.

Gesetzt, wir wollten kohlensauren Kalk (in einem Mergel, Dammerde) bestimmen. Es wurden 2 Grm. reiner gefällter kohlensaurer Kalk abgewogen und in dem Apparate zersetzt. Es flossen 475 CC. Wasser aus. Nun wurde 1 Grm. kohlensaurer Kalk abgewogen und nach obiger Titrestellung zu bestimmen gesucht. Es flossen 238,6 CC. Wasser aus. Wir haben nun 475 : 2 = 238,6 : x.

Wir finden 1,004 Grm. statt 1 Grm.

Es ist hier absichtlich nur ein Versuch von jeder Art genommen, um zu sehen, wie genau die Resultate, die dicht hinter einander gewonnen werden, mit einander stimmen; denn wenn man mehrere Titrebestimmungen als Bedingung setzte, so würde die Arbeit zu zeitraubend werden. Es wurden nun zum Vergleich der einzelnen Zahlen die folgenden Versuche angestellt.

	2 Grm. kohlensaurer Kalk.		1 Grm. kohlensaurer Kalk.
1.	465 CC.	1.	238,6 CC.
2.	475	2.	238,3
3.	481,2	3.	240,4
4.	482,4	4.	240,6
5.	473,3	5.	238,6
6.	475,7	Mittel	239,3 CC.
7.	480,4		
Mittel	476,1 CC.		

Berechnen wir das eine Gramm aus der Mittelzahl der zwei Gramm, so erhalten wir wieder 1,004 Grm. statt 1 Grm. Lassen wir aus der ersten Reihe den ersten Versuch, als zu weit vom Mittel entfernt, weg, so ist das neue Mittel der sechs übrigen Versuche 478 CC., und darnach berechnet sich das eine Gramm kohlensaurer Kalk zu 1,0016 Grm., und nehmen wir die am weitesten auseinander stehenden Resultate beider Reihen, nämlich aus der ersten Reihe den fünften, aus der zweiten den vierten Versuch, so berechnet sich daraus 0,9974 Grm. kohlensaurer Kalk statt 1 Grm. Es ist also in den zwei ungünstigsten Fällen der Fehler $^1/_4$ Proc., im günstigsten nur $^{16}/_{100}$ Proc.

Um den Gehalt einer Ackererde an kohlensaurem Kalk zu ermitteln, wurden jedesmal 10 Grm. der getrockneten Erde in dem Apparate zersetzt. Das ausgeflossene Wasser betrug

1. 160 CC.
2. 160,5 „

Nach dem obigen Ansatze von 476,1 CC. Kohlensäure = 2 Grm. kohlensaurer Kalk geben:

160 CC. CO_2 0,672 Grm. = 6,72 Proc. kohlensaurer Kalk,
und 160,5 „ „ 0,674 „ = 6,74 „ „ „

Es solle der Kohlensäuregehalt einer Magnesia carbonica bestimmt werden.

Zur Titrestellung wurde 1 Grm. reiner kohlensaurer Kalk, welcher 0,44 Grm. Kohlensäure enthält, im Apparate zersetzt. Das ausfliessende Wasser wurde in einer 300 CC. Flasche aufgefangen, und es mussten noch 58 CC. Wasser hinzugelassen werden, um die Flasche zu füllen. Es waren also 242 CC. Wasser ausgeflossen.

Wurde nun 1 Grm. Magnesia carbonica zersetzt, so flossen unter denselben Verhältnissen 187 CC. Wasser aus, indem noch 113 CC. Wasser in die 300 CC. Flasche mussten zugelassen werden. Wir haben nun:

$$242 \text{ CC.} : 0{,}44 \text{ Grm. } CO_2 = 187 \text{ CC.} : x \text{ Grm. } CO_2,$$

woraus $x = \frac{187 \,.\, 0{,}44}{242} = 0{,}34 \text{ Grm. } CO_2 = 34 \text{ Proc.},$

was mit den bekannten Analysen dieses Körpers sehr gut stimmt.

Nimmt man ein Gramm chemisch reines kohlensaures Natron als Ausgangspunkt, so kann man mit der daraus gewonnenen Zahl den Gehalt an kohlensaurem Natron in einer Soda ermitteln. Die Antwort hat alsdann die besondere Bedeutung, dass die gewonnene Zahl nur das Natron angiebt, welches im einfach kohlensauren Zustande vorhanden ist, denn reines Natron entwickelt keine Kohlensäure. Wäre Bicarbonat darin enthalten, so wäre die Antwort falsch, wenn man auf ein einfaches Carbonat berechnete. Es liesse sich so die Kohlensäure einer ätzenden Lauge ermitteln; allein dazu haben wir weit genauere Mittel in der Maassanalyse kennen gelernt, und die Methode findet ihre eigentliche Anwendung, wenn viele Analysen derselben Art vorkommen, bei denen man sich mit einer sogenannten praktischen Genauigkeit begnügt.

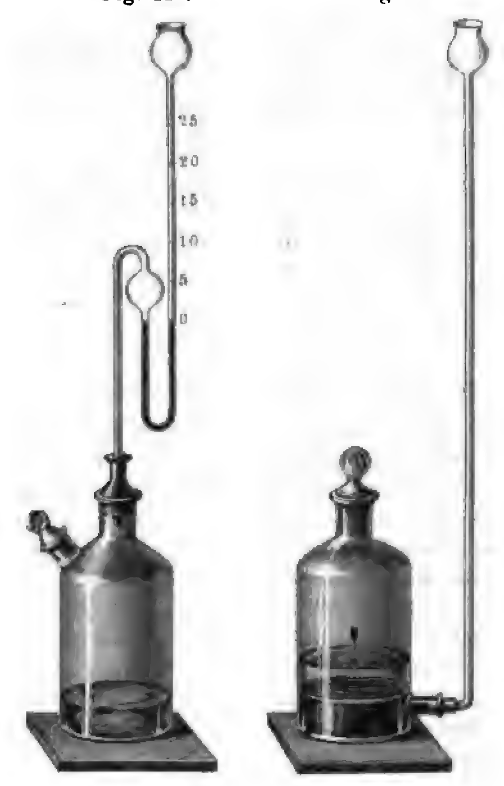
Ein ähnliches Princip zur Bestimmung der Kohlensäure in natürlichen Kalksteinen, Erden, Mergel und dergl. ist von Dr. Pinkus in Insterburg vorgeschlagen worden. Er misst die Spannung der entwickelten Kohlensäure durch eine gehobene Quecksilbersäule bei gleichbleibendem Volum, während in dem vorhin beschriebenen Apparate dies Volum bei gleichbleibender Spannung gemessen wird.

Der Apparat von Dr. Pinkus besteht aus einer zweihalsigen Flasche (Fig. 119), von denen der eine fast horizontal steht und mit einem sehr gut schliessenden Glasstöpsel geschlossen ist. Auf dem geraden Halse sitzt mittelst einer eingekitteten Hülse mit Ueberwurfschraube und Konus ein an beiden Seiten offenes Barometerrohr mit Glaskugel in der Mitte. Die herabreichenden Schenkel dieser Glasröhre sind mit Quecksilber bis an den Anfangspunkt der Scala gefüllt. An der Flasche befindet sich eine horizontale Marke, bis zu welcher die Flasche mit Salzsäure oder Salpetersäure gefüllt ist. Sie ist dann für 15 bis 20 Versuche in Ordnung.

Eine denselben Zweck erreichende Construction ist in Fig. 120 ab-

gebildet. Die grosse Flasche enthält selbst das Quecksilber, und dies wird durch den Druck des entwickelten Gases in die Glasröhre hineingetrieben. Auf dem Quecksilber liegt eine Schicht starker aber nicht rauchender Salzsäure bis zu einem Striche. Man misst die Quecksilbersäule von dem Niveau in der Flasche bis zu der Höhe in der Glasröhre nach Millimetern aus, und erhält so den Druck des Gases. Der Versuch wird in der Art angestellt, dass man die zu untersuchende abgewogene Probe in Filtrirpapier einwickelt, in den Hals der Flasche einsteckt, und dann mit einer Bewegung sowohl das Papierconvolut herunterschiebt, als auch zugleich die Flasche schliesst. Das Quecksilber beginnt sogleich zu steigen, und steigt bis alle kohlensauren Salze zersetzt sind. Es erreicht dann die höchste Höhe und sinkt nachher wegen eintretender Absorption etwas herunter. Die Operation ist ungemein einfach und leicht auszuführen, sowie auch die Zahlen sehr gut abzulesen. Eine Unsicherheit entsteht durch die zunehmende Absorption, für die man wegen der sich ändernden Zusammensetzung der Flüssigkeit keine Rechnung tragen kann. Herr Dr. Pinkus empfiehlt, um die Absorption zu vermindern, die Säure mit quarzigem Sande zu vermischen.

Fig. 119. Fig. 120.



Dr. Pinkus' Apparat.

Die gehobene Quecksilbersäule ist das Maass des Druckes der Luft im Apparate. Da die Quecksilberröhre gegen den Inhalt der Flasche sehr klein ist, so nimmt man an, das Volum bliebe constant. Unter dieser Voraussetzung ist die Druckhöhe gleich der Spannung der Luft im Apparate. Dieser Druck entsteht aus dem einfachen Barometerdrucke, den die Luft bei Schliessung des Apparates hatte, und dem in demselben Raum comprimirten kohlensauren Gase. Gesetzt, das Luftvolum in der Flasche betrüge 200 CC. und es entwickelten sich aus dem kohlensauren Salze

auch 200 CC., so ist der innere Druck gleich 2 Atmosphären, und das Quecksilber muss in der senkrechten Röhre um eine Barometerhöhe steigen. Entwickeln sich nur 100 CC. kohlensaures Gas, so ist der innere Druck 300, wenn der äussere 200 ist. Es verhält sich alsdann 200 : 300 = 760^{mm} : 1140^{mm}, d. h. der innere Druck ist 1140^{mm}. Ziehen wir davon 760^{mm} ab, so bleiben 380^{mm} als die Steighöhe des Quecksilbers in der Röhre, welche 100 CC. kohlensaures Gas anzeigt. Man ersieht also, dass je kleiner die Flasche ist, desto höher das Quecksilber für eine gleiche Menge kohlensaurer Verbindungen steigen müsste; und dass man bei einem grossen Luftraume in der Flasche durch Vermehrung des Gewichtes der Probe jede beliebige Höhe erreichen kann.

Es sollte nun scheinen, als ob man die Scala sowohl theoretisch aus den eben entwickelten Sätzen, als auch praktisch durch Anwendung verschiedener gewogener Mengen einer kohlensauren Verbindung aufstellen könne. Es lässt sich die Scala jedoch nicht theoretisch feststellen, weil die Absorption ein Hinderniss in den Weg stellt.

Ich habe dieserhalb mehrere Versuche angestellt. 0,5 Grm. reiner kohlensaurer Kalk hob in drei Versuchen die Quecksilbersäule auf 357, 358 und 359^{mm}, also im Mittel auf 358^{mm}. Das Thermometer zeigte 20,3° C. und das Barometer 763^{mm}. Der leere Inhalt der Flasche war 236 CC. Obige 0,5 Grm. kohlensaurer Kalk enthalten 0,22 Grm. Kohlensäure, und diese nehmen bei 0° C. und 760^{mm} einen Raum von 111,86 CC. ein, nach Rose's Tafeln. Corrigirt man erst auf 20,3° Cent., so erhält man . . . . 118 CC.
Dann auf 763^{mm} corrigirt = 116,3 „
und endlich auf Feuchtigkeit 118,89 „

Der Druck im Apparate verhält sich also zum äussern = 236 : 236 + 118,89 oder 236 : 354,89 = 763 : 1147.

Ziehen wir 763^{mm} von 1147^{mm} ab, so bleiben Ueberdruck 386^{mm}, während der Versuch 358^{mm} gegeben hat. Es fehlen also 28^{mm}, die auf Rechnung der Absorption kommen.

In ganz gleicher Art fehlten bei 1 Grm. kohlensaurem Kalk 71^{mm} Quecksilberhöhe. Daraus folgt, dass man die Scala nicht theoretisch anfertigen könne. Es bleibt also nur eine praktische Aufstellung übrig, die ich dem Herrn Erfinder dringend ans Herz gelegt habe, da der Apparat wegen der Leichtigkeit seiner Handhabung wohl einige Mühe zur Beseitigung seiner Mängel verdient.

Gusseisen, Stahl, Stabeisen.

1 CC. Zehntel-Silberlösung = 0,0006 Grm. Kohlenstoff.

§. 177. Die wichtigste Bestimmung darin betrifft den Kohlenstoffgehalt. Derselbe kann im Gusseisen in zweierlei Form enthalten sein: als ausgeschiedener Graphit oder chemisch mit dem Eisen verbunden. Bei der Auflösung von Kohleneisen in verdünnter Mineralsäure entwickelt sich ein stinkendes Wasserstoffgas, welches eine gewisse Menge Kohle als Kohlenwasserstoff gebunden enthält; ein anderer Theil bleibt als eine braune, humusartige, im Aetzkali lösliche Substanz zurück. Alle Versuche, den Kohlenstoffgehalt als reine Kohle auszuscheiden und in diesem Zustande zu wägen, gaben unrichtige Resultate, weil dieser Kohlenstoff ungemein hygroskopisch ist, weil er häufig Reste des Lösungsmittels enthält, und weil er nothwendig das im Eisen enthaltene Silicium oder die daraus entstandene Kieselerde enthalten muss. Es bleibt deshalb nichts Anderes übrig, als den Kohlenstoffgehalt zu Kohlensäure zu verbrennen, und die Kohlensäure in irgend einer Art zu bestimmen.

Könnte man die drei genannten Eisenarten in ein feines, unfühlbares Pulver verwandeln, so stände nichts entgegen, dieselben in einer Glasröhre mit Asbest gemischt in einem Strome von Sauerstoff zu verbrennen. Da aber das gebildete Eisenoxydoxydul nicht flüchtig ist und den innern Theil des Eisenkörnchens gegen den Zutritt von Luft schützt, so gelingt es nicht, den ganzen Kohlenstoffgehalt auf diesem Wege zu erlangen. Die ausgeglühten Massen entwickeln dann, wenn sie nachher in warmer Salzsäure gelöst werden, meistens ein nach Kohlenwasserstoff riechendes Gas. Es ist deshalb nothwendig, die zu untersuchenden Stoffe erstens einer möglichst feinen Vertheilung zu unterwerfen, und dann das Eisen grösstentheils oder ganz durch ein Lösungsmittel zu entfernen, welches auf die Kohle selbst keinen Einfluss ausübt.

Die feine Vertheilung der Eisenproben bietet grosse Schwierigkeiten.

Vom Gusseisen werden auf dem Ambos mit dem Hammer kleine Stückchen losgetrennt, und diese im Stahlmörser mit Schlussring mit einem schweren Hammer zerquetscht, dann nach öfterem Aufrütteln der Masse durch wiederholte Schläge in ein möglichst feines Pulver verwandelt. Von diesem Pulver sondert man das feinste mit einem Siebe aus Messingdraht ab. Das Sieb ist bei einem Durchmesser von 60 bis 80 Millimeter gross genug und hat einen metallenen Ring, weil man organische Stoffe absichtlich fern hält. Bei der Bestimmung der Kohlensäure durch Silber genügt 1 Grm. des Eisenpulvers. In jedem Falle muss man sich in einer Operation die hinreichende Menge von Eisenpulver verschaffen, um alle Untersuchungen, die man im Sinne hat, damit vornehmen zu können.

Stahl und Schmiedeeisen können in einem Mörser nicht zerkleinert werden. Man muss zur Feile schreiten. Wenn der Stahl hart ist, so muss er in einem Tiegel in Sand oder Magnesia eingepackt, ausgeglüht und langsam erkalten gelassen werden. Man steckt das Stück durch steifes Glanzpapier mit aufgebogenem Rande hindurch und befestigt es im Schraubstocke, so dass die Papierkapsel über dem Schraubstocke liegt. Man feilt nun von der oberen Spitze das Pulver ab, wobei man das erste Pulver entfernt, weil die äussere Schicht durch das Glühen eine Veränderung erlitten haben kann, und auch von einer neuen Feile sich Spitzen der Zähne loslösen können. Die Herstellung des Objectes macht hierbei mehr Mühe als die Analyse selbst, und doch kann man sie einem gewöhnlichen Arbeiter kaum übertragen, wenn man der vollkommenen Reinheit des Pulvers sicher sein will.

Die Aufschliessung des gekohlten Eisens geschieht am leichtesten und vollständigsten durch Jod. Nach Kobell soll sich auch das Kohleneisen durch reinen Pyrolusit oder künstlich bereitetes Manganhyperoxyd mit starker Salzsäure unter Zurücklassung des ganzen Kohlenstoffgehaltes aufschliessen lassen. Man bringt das gewogene Pulver in eine Proberöhre, fügt etwas Jod hinzu, und dann etwas Wasser. Die Einwirkung ist augenblicklich und bei feinem Pulver fast stürmisch. Sobald sich Eisenjodür gebildet hat, löst sich auch das Jod zu einer rothbraunen Flüssigkeit. Diese wird noch einige Mal entfärbt, und durch neuen Zusatz von Jod wieder die braune Farbe hergestellt. Zuletzt erwärmt man die Flüssigkeit etwas. Die Filtration geschieht in derselben Glasröhre, in welcher die Verbrennung geschehen soll. Man nimmt dazu eine sogenannte Chlorcalciumröhre ohne Kugel und bringt einen Asbestpfropf an die Stelle, wo die weite Röhre in die engere übergeht. Der Asbest ist häufig vollkommen rein und brauchbar zu diesem Zwecke. Man muss in jedem Falle sicher sein, dass er keine kohlensaure Salze und organische Stoffe enthält, welche man durch Ausziehen mit Säuren und nachheriges Glühen beseitigen kann. Diese Röhre befestigt man vorläufig in einen Kork, welcher auf ein Glasgefäss lose passt. Man giesst nun die überstehende Jodflüssigkeit aus der Lösungsröhre in die Röhre mit dem Asbest, und prüft, ob eine kleine Menge zugesetzten Jods keine fernere Einwirkung bedingt. Wenn dies nicht der Fall ist, so spritzt man den ungelösten Rest aus der Proberöhre in die Verbrennungsröhre. Dazu bedient man sich einer Spritzflasche, deren Spitze unter einem halben rechten Winkel nach oben gerichtet ist. Indem man die Probirröhre ebenfalls in dieser Neigung dicht auf die senkrecht stehende Verbrennungsröhre setzt, richtet man einen Strahl destillirten Wassers genau in die Längenrichtung der Probirröhre, so dass er den Boden trifft. Es fliessen nun alle festen Theile rasch herunter und sammeln sich auf dem Asbestpfropf, welcher eine vollkommene Filtration bewirkt. Niemals ist die kleinste Spur von Kohle durch diesen Körper durchgedrungen. Alles Lösliche wird durch Aufgiessen von Wasser verdrängt, wobei man die Filtration durch starkes

Blasen in die Verbrennungsröhre sehr beschleunigen kann. Man trocknet den Inhalt der Röhre in einem Wasserbade, während man durch einen Aspirator Luft hindurchsaugt.

Zur Verbrennung des Kohlenstoffs wird nun die Röhre einerseits mit dem Absorptionsapparat, wie er bei der Kohlensäurebestimmung der Luft gebraucht wird (S. 446), andererseits mit einem Kalirohr und Sauerstoffgasbehälter in Verbindung gesetzt. Man erwärmt die Stelle, wo der Asbest liegt, erst gelinde und lässt einen schwachen Strom Sauerstoff durch den Apparat gehen, was man an den Blasen im Absorptionsapparat deutlich erkennen kann und danach regulirt. Es findet auch keine Trübung der in der Knieröhre enthaltenen Kali-Baryt-Flüssigkeit statt. Die noch ausgetriebenen Wassertheilchen treibt man mit einer kleinen Weingeistflamme im Gasstrom vorwärts. Endlich giebt man stärkere Hitze, wobei der Kohlenstoff zu glühen anfängt und wo dann auch augenblicklich im Absorptionsrohr dicke Flocken von kohlensaurem Baryt entstehen. Die Verbrennung des Kohlenstoffs kann man mit dem Hahn des Gasometers so reguliren, dass er nur roth glüht. Oeffnet man etwas stärker, so kommt er ins Weissglühen. Allein auch in diesem Falle ist niemals eine Spur Kohlensäure in das vor dem Absorptionsrohr liegende Gefäss gedrungen, dessen Barytflüssigkeit vollkommen klar blieb. Wenn bei zunehmender Hitze die Masse in der Röhre verlischt, ist die Verbrennung vollendet, wozu überhaupt nur wenige Minuten Zeit, und höchstens einige Litre Sauerstoffgas nothwendig sind. Man lässt den Sauerstoffstrom noch so lange gehen, bis man sicher sein kann, dass alle Kohlensäure fortgetrieben und absorbirt ist.

Der kohlensaure Baryt wird in der bereits beschriebenen Art in Chlorbaryum verwandelt und in diesem das Chlor mit Zehntel-Silberlösung bestimmt.

Eine Bestimmung des Eisens ist oben (S. 220) gezeigt worden.

Sulfatanalyse.

§. 178. Sulfat nennen die Soda- und Glasfabrikanten das rohe schwefelsaure Natron, welches aus Kochsalz und Schwefelsäure dargestellt ist. Von Verunreinigungen sind zu bestimmen die freie Säure und der Kochsalzgehalt.

1) Freie Säure.

Man wäge 10 Grm. ab, löse sie in destillirtem Wasser in der Wärme auf, setze etwas Lackmustinctur zu, und bestimme die freie Säure mit Normalkalilösung. Die Säure ist als doppelt schwefelsaures Natron vorhanden. Man kann sie jedoch auch als freie Schwefelsäure berechnen,

weil das damit verbundene einfach-schwefelsaure Natron der reine Körper ist, den das Fabrikat vorstellen soll. §. 38, S. 119.

2) **Kochsalz.**

Man wäge 5 oder 10 Grm. ab, löse in destillirtem Wasser in der Wärme auf, setze etwas neutrales chromsaures Kali und einige Tropfen einer Lösung von reinem doppelt-kohlensauren Natron zu, um die freie Säure abzustumpfen, dann filtrire man und wasche aus. Das Filtrat, welches lichtgelb ist und nicht sauer reagiren darf, titrire man nun mit Zehntel-Silberlösung aus, bis die rothe Farbe eintritt. S. 317. 1 CC. Zehntel-Silberlösung = 0,005846 Grm. Kochsalz.

3) Die Schwefelsäure kann man nach §. 34, S. 105 bestimmen.

Analyse der Mineralwasser.

§. 179. Sehr grosse Hülfe bietet die Maassanalyse bei den Gewichtsbestimmungen der Bestandtheile der Mineralwasser. Der Zweck einer Mineralwasser-Analyse besteht wesentlich darin, dass man aus der Zusammensetzung desselben seine muthmaassliche Wirkung auf den Körper erschliessen könne. Es ist unzweifelhaft, dass von den vielen Bestandtheilen der natürlichen Mineralwasser nur eine gewisse Anzahl zur Beurtheilung dient, und dass in den vollständigen Analysen eine grosse Menge Stoffe, die nur in unendlich kleinen Mengen oder gar als Spuren aufgeführt werden, durchaus ohne allen Werth für den Arzt sind. Es kommt noch hinzu, dass mehrere derselben in den Mineralwassern selbst gar nicht und auch in den Sintern und Mutterlaugen nur in kleinen Mengen aufgefunden werden, und dass ihre Mengen aus einem andern daneben vorkommenden Stoffe erschlossen werden. Wenn man erwägt, dass die nachherige Entdeckung von Arsenik in den Quellen von Rippoldsau, Wiesbaden und anderen weder auf die Beurtheilung des Wassers durch den Arzt, noch selbst auf die Aengstlichkeit des Patienten den allergeringsten Einfluss gehabt hat, so wird man zugeben, dass die Aufführung und Bestimmung von so wirkungslosen Stoffen wie Kieselerde, Thonerde, Fluor, Bor, Phosphorsäure und ähnlichen sowohl für den Arzt als den Patienten ohne alle Bedeutung sind. Die Quellen bringen eben Spuren von allen Stoffen mit sich, die sie bei ihrem Laufe in der Erde zu berühren Gelegenheit hatten. Man kann deshalb die Mineralwasser-Analyse unter zwei verschiedenen Gesichtspunkten auffassen, erstlich aus dem praktischen, wenn die wichtigen und wesentlichen Bestandtheile derselben dem Gewichte nach bestimmt werden, und zweitens aus dem chemischen, wenn, wie dies bisher zu geschehen pflegte, alle Bestandtheile bestimmt und die unbestimmbaren nur als Spuren aufgeführt werden. Ein wissenschaft-

liches Interesse ist selbst hieran nicht geknüpft, denn es ist eben gar nichts daran gelegen, ob zu den vielen als Seltenheiten vorkommenden Stoffen noch ein neuer, bisher noch nicht aufgefundener kam, selbst wenn es Platin oder Palladium wäre. Man pflegt deshalb auch jetzt schon bei der vollständigen Analyse die Aufsuchung der unbestimmbaren Minerale einer ganz besondern von der Analyse getrennten Arbeit zu überweisen. Diese Aufsuchung der Minima ist zwar eine sehr mühsame, den ganzen Scharfsinn des Chemikers in Anspruch nehmende Arbeit, aber nichtsdestoweniger fast immer eine ganz nutzlose, wenn in der Analyse neben den Gewichtsbestimmungen ein ganzer Schweif von „Spuren“ zum Prunke aufgeführt werden kann.

Die natürlichen Mineralwasser zerfallen ihrer Zusammensetzung nach in zwei grosse Classen, nämlich 1) die alkalischen und 2) die salinischen. Der bezeichnende Bestandtheil der ersten Classe ist kohlensaures Natron, der der zweiten Classe Kochsalz ohne kohlensaures Natron. Die alkalischen Mineralwasser enthalten neben dem kohlensauren Natron noch schwefelsaures Natron und Kochsalz und in Kohlensäure gelöste Kalkerde, Bittererde, Eisenoxydul.

Die salinischen Mineralwasser enthalten neben Kochsalz noch Chlorcalcium, Chlormagnium und in Kohlensäure gelöste Kalkerde, Bittererde, Eisenoxydul, wie die ersten. Die Bitterwasser enthalten als wesentlichen Bestandtheil schwefelsaure Bittererde.

Kieselerde, Thonerde, Kali, Fluorcalcium, schwefelsaurer Baryt und Strontian und andere sind im Wasser gelöst, kommen in beiden Classen vor und bedingen weder einen Unterschied noch eine Qualität des Mineralwassers.

Die Analyse beider Arten von Mineralwasser ist verschieden, wenn man sie ohne Weiteres als solche angreift. Die alkalischen sind leichter zu analysiren, weil durch blosses Vertreiben der Kohlensäure die Alkalisalze und Erdsalze von einander getrennt werden. Es scheiden sich nämlich die in Wasser löslichen drei Natronsalze von den unlöslichen kohlensauren Erdsalzen.

Bei den salinischen findet dies durch Kochen nicht statt. Ich habe jedoch schon vor vielen Jahren (s. Rose's analytische Chemie. 3. Aufl. 1834. 2. Thl. S. 563) die Methode eingeführt, die salinischen Mineralwasser durch einen gewogenen Zusatz von reinem kohlensauren Natron in alkalische zu verwandeln. Alsdann ist der Gang der Analyse für beide vollkommen gleich.

Bevor wir in das Einzelne eingehen, will ich noch anführen, dass sämmtliche Bestandtheile des Mineralwassers am besten auf Volum von Wasser und nicht auf Gewicht reducirt werden. Es erleichtert dies die Arbeit wesentlich. Ganze- und Halbe-Litre Flaschen und Pipetten wird jeder Chemiker jetzt sicher besitzen. Mit welcher Leichtigkeit man ein ganzes oder halbes Litre Mineralwasser abmessen kann gegen eine Wägung, wird jeder mit diesen Arbeiten Vertraute gern zugeben. Da man

ausserdem das specif. Gewicht des Wassers einmal bestimmt, so ist dadurch auch das absolute Gewicht gegeben. Die meisten Mineralwasser unterscheiden sich jedoch in ihrem specif. Gewichte nur sehr unbedeutend von destillirtem Wasser, so dass ein Cubikcentimeter uud ein Gramm fast gleichbedeutend sind. Wären sie es jedoch auch nicht, sondern das Volum vom Gewicht so verschieden, wie ein Litre Meerwasser von einem Kilogramm Meerwasser, so bleibt die Volumbestimmung eine vollkommene und absolute Bestimmung einer messbaren Grösse. Zudem werden ja auch die Mineralwasser nur dem Volum nach genossen und niemals gewogen, wodurch auch dieser Grund nicht Platz greifen kann. Bei sehr concentrirten Flüssigkeiten, wie Mutterlaugen, mag die Gewichtsbestimmung beibehalten werden.

Man pflegt die Bestandtheile der Mineralwasser ziemlich allgemein auf 10000 Thle. Mineralwasser zu reduciren. Als solche Theile nehmen wir Cubikcentimeter und nicht Grammen, aus den eben entwickelten Gründen. Die Zahl 10000 hat sich als sehr bequem herausgestellt, weil dabei die Hauptbestandtheile, wie Kochsalz, kohlensaures und schwefelsaures Natron, kohlensaurer Kalk, als ganze Zahlen auftreten, welche sich dem Gedächtniss leichter als Decimalen einprägen. Sonst hat man auch vielfach die Analysen in Granen im Pfunde ausgedrückt, und es sind sogar in Liebig's Handwörterbuch der Chemie alle Analysen in dieser Art aufgeführt. Wie unzweckmässig dieses Verfahren ist, geht schon daraus hervor, dass bei der Einführung des Zollpfundes zu 500 Grammen, wobei das Verhältniss des Granes zum Pfunde ein ganz anderes geworden ist, alle diese Analysen umgerechnet werden müssen, wenn sie nicht geradezu als falsch erscheinen sollen. Die auf 10000 Thle. berechneten Analysen behalten immer ihr richtiges Verständniss und beziehen die Gramme auf 20 Zollpfund. Um die auf das Pfund in Granen berechneten Analysen auf 10000 Theile zu reduciren, damit sie mit anderen Analysen vergleichbar werden, kann man sich der folgenden kleinen Tafel bedienen. Das alte Pfund zu 16 Unzen enthält $16 \times 480 = 7680$ Grane; 1 Gran ist also $^1/_{7680}$ Pfund. Nach dem Satze $^1/_{7680} = \frac{x}{10000}$ ist

$$x = \frac{10000}{7680} = 1{,}302.$$

Wir haben also:

Grane im Pfund.	Gramme in 10000 CC.
1	1,302
2	2,604
3	3,906
4	5,208
5	6,510
6	7,812
7	9,114
8	10,416
9	11,718

und umgekehrt für Liebhaber des alten Systems sind:

Gramme in 10000 CC.	Grane im Pfund.
1	0,768
2	1,536
3	2,304
4	3,072
5	3,840
6	4,608
7	5,376
8	6,144
9	6,912

Bestimmung der festen Bestandtheile.

1) Jede Analyse eines Mineralwassers enthält eine Bestimmung der Summe der festen Bestandtheile zur Controle der nachherigen eigentlichen Analyse. Besitzt man eine Platinschale von ungefähr 100 Millim. Durchmesser, so dient diese am besten zu einer solchen Bestimmung. Man wägt die Platinschale genau, nachdem man sie eben aus der Chlorcalciumglocke herausgenommen hat. Die Wage muss vorher gleichschwebend gemacht sein. Das Gewicht der Schale notirt man im Kasten der Wage selbst. Man giebt nun mit einer 100 CC. Pipette dieses Maass von Wasser hinein. Fasst die Schale diese Menge nicht, so nimmt man nur 50 CC. zuerst, und fügt nachher, wenn diese Menge beinahe verdunstet

ist, noch einmal 50 CC. hinzu. Das Verdampfen des Wassers muss ohne Kochen und Spritzen geschehen. Am sichersten nimmt man gleich im Anfang ein Wasserbad, indem man die Platinschale auf den Rand eines passenden Gefässes setzt. Auch kann man eine entfernte kleine Weingeist- oder Gasflamme, ein Nürnberger Nachtlicht oder einen warmen Trockenraum dazu benutzen. Wenn die Masse trocken geworden ist, lässt man sie noch eine Zeit lang an demselben Orte stehen und erhitzt sie dann über einer Weingeistflamme etwas stärker, jedoch nicht zum Glühen. Wenn die Salzmasse noch feucht ist, entsteht leicht Verlust durch Spritzen.

Die heisse Schale setzt man unter die Chlorcalciumglocke, lässt sie abkühlen und wägt sie dann mit dem Inhalt genau aus. Durch Abzug der Schale erhält man den Inhalt in Grammen. Man macht gern diese Operation noch einmal, um aus der Uebereinstimmung der Zahlen einen Anhaltepunkt für die Zuverlässigkeit derselben zu erhalten.

Nach diesem Verfahren kann man aus 100 CC. Wasser die Summe der festen Bestandtheile mit grösserer Schärfe bestimmen, als man sonst bei viel grösseren Mengen Wasser im Stande war; denn erstlich kann man die schärfste analytische Wage anwenden und hat gar keine Verluste zu befürchten. Es ist ganz unmöglich, die in einer grösseren Porzellanschale eingeengten Stoffe in eine kleinere Schale ohne Verluste zu übertragen, da die kohlensauren Erden fest anhaften und durch ihre weisse Farbe nicht wahrgenommen werden, und ebenso unmöglich ist es, in einer Porzellanschale, deren Gewicht das des Inhaltes viele hundert Mal übersteigt, die Gewichtsbestimmung selbst vorzunehmen.

Beim Eindampfen der kohlensaures Natron und Bittererde haltigen Mineralwasser bildet sich ein Doppelsalz von beiden Bestandtheilen, welches durch Wasser nicht zerstört wird, sondern es löst sich Bittererde auf und kohlensaures Natron bleibt im Rückstande zurück. Das Filtrat reagirt unendlich lange alkalisch. Dieses Doppelsalz wird durch Glühen zerstört, so dass nur kohlensaures Natron sich auszieht und reine Bittererde übrig bleibt. Da man nun nicht leicht eine Platinschale besitzt, welche gross genug ist, ein oder zwei Litre Mineralwasser darin abzudampfen und dann am Ende noch eine solche Schale schwer zum Glühen zu bringen ist, so muss das Glühen in einer kleineren Platinschale geschehen. Um dies möglich zu machen, muss man während des Abdampfens die Bildung eines Niederschlages verhindern, welcher von der Porzellanschale nicht leicht zu entfernen ist.

Man dampft also das Mineralwasser in einer Porzellanschale ein, nachdem man es vorher mit Essigsäure versetzt hat, wodurch sich nun kein Niederschlag bildet. Wenn es ein kleines Volum angenommen hat, bringt man es in eine kleine Platinschale und dampft zur Trockne ein und zerstört zuletzt die Essigsäure durch Glühen in der bedeckten Schale. Dadurch wird reine Bittererde ausgeschieden, und das kohlensaure Natron wird allein ausgewaschen.

2) Den Inhalt der Platinschale von den 100 CC. Wasser benutzt man zur Bestimmung des kohlensauren Natrons. Man löst in destillirtem Wasser auf, bringt auf ein kleines Filtrum, und süsst das Filtrum mit destillirtem Wasser vollkommen aus. Das Filtrat fängt man in einer kleinen Porzellanschale auf, setzt reine Salzsäure bis zum Vorwalten hinzu, und dampft zur Trockenheit ab. Man erhitzt die trockene Salzmasse vorsichtig, ohne dass sie verknistert, über einer etwas entfernten Flamme. Man löst in destillirtem Wasser auf und prüft mit blauem Lackmuspapier, dass nicht die leiseste Spur freier Säure vorhanden ist. Man setzt nun einige Tropfen neutrales chromsaures Kali hinzu und titrirt den Chlorgehalt mit Zehntel-Silberlösung (S. 317). Er entspricht dem kohlensauren Natron und Kochsalz zusammen.

3) Man pipettirt 100 CC. Wasser ab, setzt chromsaures Kali hinzu und misst den Chlorgehalt mit Zehntel-Silberlösung. Die verbrauchte Menge entspricht dem Kochsalzgehalte des Wassers. Zieht man die hier erhaltenen CC. Silberlösung von jenen in Nro. 2 erhaltenen ab, so bleiben die dem kohlensauren Natron entsprechenden Mengen übrig.

1 CC. Zehntel-Silberlösung = 0,005846 Grm. Kochsalz. (Nr. 129, S. 314.)
1 „ „ = 0,0053 „ kohlensaures Natron.

Die in beiden Fällen zu verbrauchende Silberlösung soll nicht zu klein sein und 30 bis 40 CC. betragen. Entspricht sie dieser Bedingung nicht, so nimmt man von dem Mineralwasser 200 oder 300 CC. und trägt davon Rechnung.

4) Man misst 500 CC. Wasser ab, setzt reine Salzsäure hinzu, fällt die Schwefelsäure mit Chlorbaryum und bestimmt den schwefelsauren Baryt in gewöhnlicher Weise nach Gewicht. Man berechnet auf wasserfreies schwefelsaures Natron.

In dieser Art sind die drei löslichen Salze mit grosser Schärfe bestimmt.

Es lassen sich noch andere Modificationen des Verfahrens ausführen, die ebenfalls zum Ziele führen.

a. Man kann 500 oder 1000 CC. Wasser stark eindampfen, dann filtriren, mit Lackmus versetzen und mit Normal-Salpetersäure das kohlensaure Natron bestimmen, indem man tropfenweise zusetzt, bis die einfallenden Tropfen der Normalsäure nicht mehr erkannt werden können. Man fällt mit Baryt, wäscht den schwefelsauren Baryt mit heissem Wasser und etwas Salzsäure aus und bestimmt ihn nach Gewicht. Das Chlor bestimmt man direct in einer frischen Probe.

b. Um alle drei Bestandtheile maassanalytisch zu bestimmen, verfährt man so:

Man dampft 500 CC. Wasser stark ein, filtrirt und wäscht aus. Der zum Kochen erhitzten Lösung setzt man eine gewogene Menge Chlorbaryum zu, so dass alle Alkalität der Lösung verschwindet und Baryt in kleinem Ueberschuss vorhanden ist. Man filtrirt und wäscht aus. Auf dem Filtrum bleibt schwefelsaurer Baryt und kohlensaurer Baryt, dem

kohlensauren Natron entsprechend. Man löst den kohlensauren Baryt in Salzsäure, bringt die Lösung zur Trockne und bestimmt den Chlorgehalt mit Zehntel-Silberlösung = kohlensaurem Natron.

Aus dem Filtrat fällt man den überschüssigen Baryt mit reinem und kohlensaurem Ammoniak, wäscht aus, löst in Salzsäure auf, verdampft zur Trockne und bestimmt den Chlorgehalt mit Zehntel-Silberlösung.

Wenn man nun noch eine der ganzen angewendeten Menge Chlorbaryum gleiche Menge mit Silberlösung titrirt, und davon die beiden dem kohlensauren Natron und dem überschüssigen Baryt entsprechenden Mengen Silberlösung abzieht, so bleibt als Rest die dem schwefelsauren Natron entsprechende Silberlösung. Aus dem Gewicht des angewendeten Chlorbaryums lässt sich auch die entsprechende Menge Zehntel-Silberlösung berechnen.

Sind die zu verwendenden Mengen Silberlösung zu gross, so fractionirt man mit der 300 CC. Flasche.

Man kann auch die beiden Mengen kohlensauren Baryt alkalimetrisch mit Normal-Salpetersäure bestimmen, jedoch weniger scharf als durch die Silbermethode.

Das Chlor wird aus einer neuen Menge Wasser bestimmt.

c. Wenn man kohlensaures Natron mit Barytsalzen fällt, so verschwindet die Alkalität der Lösung. Bereitet man sich eine Zehntel-Chlorbaryumlösung, und bewirkt die Fällung im Kochen, so kann man diejenige Menge Chlorbaryumlösung bestimmen, welche nöthig ist, die mit rothem Lackmuspapier zu ermittelnde Alkalität der Lösung wegzunehmen. Sie berechnet sich einfach auf kohlensaures Natron.

1 CC. Zehntel-Chlorbaryumlösung = 0,0053 Grm. kohlensaures Natron.

Handelt es sich darum, auf einer Reise zu ermitteln, ob eine Quelle einer genaueren Untersuchung werth sei, so kann man den Kochsalzgehalt direct mit Silberlösung, das kohlensaure Natron aus einer etwas eingedampften und filtrirten Menge mit Normal-Salpetersäure bestimmen.

Die in Wasser unlöslichen Bestandtheile.

5) Man dampft 1000 CC. zur Trockne ab, löst in Wasser, filtrirt und wäscht aus. Man löst mit warmer Salzsäure auf dem Filtrum und wäscht aus. Das geglühte Filtrum giebt die Kieselerde.

6) Im Filtrat fällt man mit Ammoniak Eisenoxyd und Thonerde. Das Gewicht beider wird bestimmt. Man zerreibt etwas im Platintiegel und löst in diesem mit starker Salzsäure durch Wärme auf. Die Lösung reducirt man mit Zink und bestimmt das Eisen mit Chamäleon. Man berechnet auf Eisenoxyd und zieht vom Gewichte beider ab. Es bleibt so die Thonerde.

7) Aus dem Filtrat vom Eisenoxyd und Thonerde fällt man den Kalk mit kleesaurem Ammoniak, wäscht ihn aus und bestimmt ihn mit Chamäleon.

8) Aus dem Filtrat von kleesaurem Kalk fällt man mit phosphorsau-

rem Natron die Bittererde, lässt über Nacht absetzen und bestimmt die pyrophosphorsaure Bittererde nach Gewicht.

Salinische Mineralwasser.

1) Zur Bestimmung der Summen der Bestandtheile pipettirt man 100 CC. in die Platinschale, setzt 1 bis 2 Grm. trocknes, chemisch reines kohlensaures Natron zu, so dass die Flüssigkeit alkalisch reagirt, und notirt die zugesetzte Menge kohlensauren Natrons. Man dampft zur Trockne ab, ohne Umrühren und Spatel, und bestimmt das Gewicht des Restes, wenn er beim Siedepunkt des Wassers und nachher unter der Chlorcalciumglocke keine Gewichtsabnahme mehr zeigt. Nach Abzug des kohlensauren Natrons erhält man das Gewicht der Bestandtheile rein. Das kohlensaure Natron verwandelt das Chlormagnium und Chlorcalcium in kohlensaure Bittererde und Kalk, welche nicht hygroskopisch sind und auch bei der Erhitzung keine Salzsäure verlieren, wie das Chlormagnium thut.

2) Die Masse von 1) löst man in destillirtem Wasser, filtrirt in eine 500 CC. Flasche, süsst vollständig aus, füllt bis an die Marke und bestimmt den Chlorgehalt in fractionirten Mengen, indem man 5 oder 10 CC. herauspipettirt. In diesen bestimmt man nach vorläufiger Abstumpfung des kohlensauren Natrons durch reine Salpetersäure das Chlor. Man erhält den ganzen Chlorgehalt.

Ebenso kann man eine frische Menge Wasser zu diesem Zwecke verwenden, weil die kohlensauren Erden nicht schaden. Man erhält so die Summe des Chlorgehaltes ebenfalls.

3) Wenn die salinischen Mineralwasser viel Chlorcalcium enthalten, so enthalten sie meistens wenig oder keine schwefelsaure Salze (Kreuznach), oder wenn sie Schwefelsäure und Bittererde enthalten, so enthalten sie meistens kein Chlorcalcium oder wenig davon. In beiden Fällen ist die Methode etwas verschieden.

Man kocht 1 Litre Wasser bis zum Niederfallen der kohlensauren Erden, filtrirt in die Litreflasche zurück, füllt bis zur Marke an und nimmt daraus 500 CC.

Im ersteren Falle fällt man sogleich mit kleesaurem Ammoniak und bestimmt den kleesauren Kalk durch Glühen und Wägen, oder durch Titriren mit Chamäleon. Im Filtrat fällt man die Bittererde mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak und bestimmt die pyrophosphorsaure Bittererde dem Gewichte nach. Das Kochsalz erhält man aus dem Verluste.

Oder wenn Bittersalz und kein Kalk vorhanden ist, fällt man die ersten 500 CC. sogleich mit phosphorsaurem Ammoniak und bestimmt ebenfalls dem Gewichte nach.

Die Schwefelsäure bestimmt man nach Gewicht aus einer frischen Portion Wasser durch Fällen mit Chlorbaryum in saurer Lösung und warm.

In beiden Fällen nimmt man die zweiten 500 CC. zur Natronbestimmung allein. Man fällt mit Barytwasser, bis die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt, wodurch zugleich Schwefelsäure und Bittererde (auch Kalk) entfernt werden. Man filtrirt und erwärmt mit kohlensaurem und reinem Ammoniak, filtrirt wieder, verdünnt wieder zu 500 und verdampft davon 100 CC. in der Platinschale bis zum allmäligen Glühen ohne Verluste. Es bleibt das Kochsalz allein übrig, was gewogen wird.

4) Chlorkalium. Man erhitzt 1 Litre bis zum Niederfallen der Erdsalze, filtrirt in eine Porzellanschale, setzt etwas Chlorplatin zu und verdampft zur Trockne. Den salzigen Rückstand zieht man mit einer gesättigten wässerigen Lösung von Chlorplatinkalium aus, welche alle schwefelsauren Salze aufnimmt und nur sein eigenes Salz zurücklässt. Das gewogene Chlorplatinkalium berechnet man auf Chlorkalium.

5) Die unlöslichen Bestandtheile werden wie bei den alkalischen Mineralwassern behandelt.

Analyse des Königsstubler Mineralwassers bei Rhense.

In dem Winter 1857 auf 1858 war das Rheinbett so tief, dass ein neuer Mineralbrunnen ganz nahe bei dem berühmten Königsstuhle zu Rhense zu Tage trat. Es wurden zu seiner Analyse die eben ermittelten Methoden angewendet.

Die Reactionen ergaben freie Kohlensäure, Chlor, Schwefelsäure, kohlensaures Natron, Kalk, Bittererde, Eisen.

1) Summe der Bestandtheile:

			In 10000 CC.
1)	100 CC.	= 0,282 Grm.	28,2 Grm.
2)	100 „	= 0,277 „	27,7 „
3)	500 „	= 1,4723 „	29,446 „
		Mittel	28,44 Grm.

2) Chlorgehalt.

50 CC. Wasser direct mit $\frac{Ag}{10}$ 8,6 CC.

100 „ „ „ „ 17,1 „

Die letztere Angabe macht

$$17{,}1 \times 0{,}005846 = 0{,}099966 \text{ Grm. auf } 100 \text{ CC.}$$
oder 9,9966 Grm. auf 10000 CC.

3) Kohlensaures Natron.

Der trockne Rückstand von 100 CC. aus Nr. 1 wurde gelöst, filtrirt, mit Salzsäure zur Trockne gebracht, gelöst und mit Zehntel-Silberlösung titrirt. Es wurden verbraucht 30,3 CC. Zehntel-Silberlösung. Davon kommen 17,1 CC. nach Nr. 2 auf Kochsalz, also 13,2 CC. auf kohlensau-

res Natron. Diese betragen 13,2 × 0,0053 = 0,06996 Grm. = 6,996 Grm. kohlensaures Natron in 10000 CC.

4) 500 CC. gaben 0,640 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,3888 Grm. schwefelsaures Natron oder

7,776 Grm. schwefelsaures Natron in 10000 CC.

Die löslichen Bestandtheile betragen demnach in 10000 CC. oder 10 Litre:

Kohlensaures Natron . .	6,996 Grm.
Schwefelsaures Natron . .	7,776 „
Kochsalz	9,9966 „
zusammen	24,7686 Grm.

Zur Bestimmung von Kali war nicht Substanz genug vorhanden.

Die unlöslichen Bestandtheile wurden in gewöhnlicher Art analysirt. 500 CC. gaben

1) Kieselerde 0,001 Grm. oder 0,020 auf 10000 CC.

2) Das Eisenoxyd in Salzsäure gelöst, mit Zink reducirt, erforderte 1 CC. Chamäleon (0,25 Grm. Eisen = 66,8 CC. Chamäleon) = 0,0037 Grm. Eisen = 0,0053 Grm. Eisenoxyd, also 0,106 Grm. Eisenoxyd in 10000 CC.

3) Der geglühte kleesaure Kalk wog 0,125 Grm. = 2,5 Grm. kohlensauren Kalk in 10000 CC.

4) Das Bittererdetripelsalz als pyrophosphorsaure Bittererde bestimmt, wog 0,060 Grm. Diese sind gleich 0,0218 Grm. reiner Bittererde oder

0,915 Grm. kohlensaurer Bittererde in 10000 CC.

Die Analyse hat also ergeben:

	In 10000 CC.
Kohlensaures Natron . .	6,996 Grm.
Schwefelsaures Natron . .	7,776 „
Kochsalz	9,996 „
Kohlensauren Kalk . . .	2,500 „
Kohlensaure Bittererde .	0,915 „
Eisenoxyd	0,106 „
Kieselerde	0,020 „
	28,309 Grm.

Die Summe der Bestandtheile betrug 28,44 Grm. in 10000 CC.

100 CC. Königsstuhler Mineralwasser aus einer Pipette in Barytwasser gelassen, der kohlensaure Baryt ausgewaschen, in Salzsäure gelöst und zur Trockne abgedampft, erforderte 121,4 CC. Zehntel-Silberlösung = 121,4 × 0,0022 Grm. = 0,26708 Grm. Kohlensäure in 100 CC., oder 26,708 Grm. Gesammtkohlensäure in 10000 CC.

Die festen Bestandtheile nach obiger Analyse (Kalk, Bittererde, Na-

tron) enthalten 4,483 Grm. gebundene Kohlensäure in 10000 CC.; und diese zu Bicarbonaten berechnet, nehmen das Doppelte oder 8,966 Grm. CO_2 auf; ziehen wir diese von 26,708 Grm. ab, so bleiben 17,742 Grm. Kohlensäure im freien Zustande; diese nehmen nach Rose's Tafel bei 0° C. und 760 Millim. Barometerstand ein Volum von 9021,45 CC. ein, oder 90,2145 Proc. vom Volum des Wassers.

Ackererde.

§. 180.

Die Analyse der Ackererde hat durch die neuere Richtung der Agriculturchemie eine hohe Wichtigkeit erlangt. Das Interesse, welches eine genaue Kenntniss der Zusammensetzung des Bodens erregt, ist meist praktischer Natur, und es muss deshalb auch eine praktische Lösung der Aufgabe angestrebt werden. Da die Ackererde nur ein mechanisches Aggregat sehr verschiedenartiger Stoffe ist, so kann eine selbst vollständige chemische Analyse keinen allein genügenden Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Fruchtbarkeit eines Bodens geben. Die Analyse würde nur die Gewichte der einzelnen chemischen Stoffe nachweisen, darüber aber vollkommen im Unklaren lassen, ob der Boden die gehörige Lockerheit und Durchdringlichkeit habe, ob die nachgewiesene Kieselerde als Sand oder in chemischer Verbindung vorhanden wäre, ob diese leicht oder schwer aufschliessbar wäre, ob die Humussäure die leicht oder schwer oxydable Modification sei. Alle mechanischen Fragen berühren zunächst nicht unser Gebiet und werden weniger berücksichtigt.

Eine vollständige chemische Analyse einer Ackererde ist eine der schwierigsten chemischen Aufgaben. Sie umfasst Bestimmungen der verschiedensten Art. Wir haben in dem Boden unorganische und organische Bestandtheile. Die vollständige Analyse umfasst eine Wasserbestimmung, eine Verbrennungsanalyse, eine Stickstoffbestimmung, eine Kalibestimmung, eine Phosphorsäurebestimmung und eine vollständige Feldspath- oder Augitanalyse. Wollte man solche Anforderungen stellen, so würden die schwierigsten, Zeit und Mühe kostenden Arbeiten an die Erlangung eines Resultates von rein praktischem Werthe gewendet werden müssen. Es würde an Händen und Lust zu Arbeiten von solchem Umfange und solchem beschränkten Nutzen fehlen.

Glücklicherweise bedürfen wir einer solchen vollständigen Analyse nicht, um über den Werth eines Bodens ein Urtheil fällen zu können, sondern die möglichst genaue Bestimmung einzelner Bestandtheile dürfte im Allgemeinen hinreichen, dieses Ziel annähernd zu erreichen. Die hier vorzuschlagenden Wege beanspruchen nicht, allen Anforderungen zu entsprechen, sondern nur zu einer allgemein anwendbaren Formel der Analyse des Bodens den Weg anzubahnen. Sollten die verschiedenen Ver-

suchsstationen Deutschlands und anderer Länder sich bewogen finden. irgend eine gegebene Vorlage zu einer solchen Analyse als Basis anzunehmen und, auf derselben verbessernd, erweiternd fortzuschreiten, so ist zu hoffen, dass bei gegenseitiger Nachgiebigkeit bald ein Verfahren als allgemein brauchbar werde anerkannt werden, welches sich aus den übereinstimmenden Zeugnissen der meisten und bewährtesten Chemiker als solches herausgestellt hat. Es ist ganz gleichgültig, ob man bei irgend einer Analyse, beispielsweise das Eisen, das Jod, das Mangan, nach der einen oder der andern Methode bestimmt habe, vorausgesetzt, dass beide gut seien. Bei der Analyse der Ackererde ist es ganz anders. Der Kalk, den man aus der Ackererde mit verdünnter Salpetersäure auszieht, ist eine ganz andere Menge, als jener, den man mit concentrirter Salzsäure auszieht. Es ist deshalb nothwendig, dass wenn die Resultate vergleichbar sein sollen, die Methoden der Bestimmung vollkommen gleich sein müssen. Aus diesem und keinem andern Grunde ist es wünschenswerth, dass zuletzt alle Analysen von Bodenarten nach einer bestimmten und vereinbarten Formel ausgeführt werden möchten.

Probeziehung.

Das erste, was eine solche Uebereinstimmung wünschenswerth macht, ist die Probeziehung selbst. Betrachtet man Ackererde genauer, so sieht man sogleich, dass sie kein homogener Körper ist, dass es also nicht gleichgültig ist, ob man dieses oder jenes Partikelchen zur Analyse wähle.

Um hier eine Durchschnittsprobe des ganzen Ackers zu erhalten, verfahre man in der folgenden Art.

Man vereinigt zunächst die Probeziehung mit der Bestimmung der Dichtigkeit und des mittleren Feuchtigkeitsgrades des Bodens. Den ganzen Acker begehend, steche man mit einem Spaten alle drei oder vier Schritte eine gleiche Menge Erde in ein Hohlmaass, etwa einen Scheffel oder Cubikfuss, bis man endlich das Gefäss etwas überfüllt hat. Man stampfe nicht ein, sondern streife mit einem Lineal ab und wäge das Gefäss mit der Erde. Da man das Gewicht des Gefässes ein- für allemal kennt, und auf dem Gefässe notirt hat, so weiss man sogleich auch das Gewicht der Erde, welches als Vergleichungspunkt für die Dichtigkeit der Erde gilt. Dabei ist natürlich von der Zeit des letzten Regens, der Jahreszeit des Versuches und der Natur des letztverflossenen Wetters Meldung zu thun. Man trocknet nun die Erde, auf reinen Tischen ausgebreitet, an freier Luft und wägt sie wieder, wobei man die Temperatur der Luft bemerkt. Der beobachtete Verlust an Feuchtigkeit wird in Procenten der Erde berechnet und ausgedrückt. Diese ganze Bestimmung macht auf keine grosse Genauigkeit Ansprüche, da der jeweilige Feuchtigkeitszustand des Bodens von der Beschaffenheit der Luft abhängig ist, auch nach der Tiefe zunehmend ist. Die Verminderung des Volums, welche durch das Trocknen stattgefunden hat, anzugeben, ist über-

flüssig, und auch schwer zu bestimmen. Hierauf wird die ganze Quantität mit den Händen zerbröckelt oder mit einer hölzernen Keule zerrieben und durch ein Sieb mit Maschen von der Grösse einer Erbse gegeben. Die gesiebte Erde wird gewogen und der Rückstand ebenfalls. Von der gesiebten Erde werden 2 Pfund, und von dem Rückstand etwa 1 Pfund, in trocknen gläsernen Flaschen verpackt, eingesendet und die Details von den früheren Wägungen beigelegt. Aus den Analysen kann man nun rückwärts auf den Gehalt an den gefundenen Stoffen in einem bestimmten Volum und Gewicht der Ackererde schliessen. Die in den Flaschen enthaltene lufttrockne Erdprobe ist nun noch nicht trocken genug, um der Analyse unterworfen zu werden, weil eben auch diese Feuchtigkeit eine wandelbare ist. Man wäge deshalb eine bestimmte Menge der Erde in einer Porzellan- oder Metallschale mit Deckel ab, trockne sie im Wasserbade vollends aus und bestimme den nun noch erfolgenden Gewichtsverlust in Procenten der gewogenen lufttrocknen Erde. Man erfährt dadurch die Menge der bei 100° C. getrockneten Erde, welche in einem Cubikfuss oder Scheffel Erde enthalten ist.

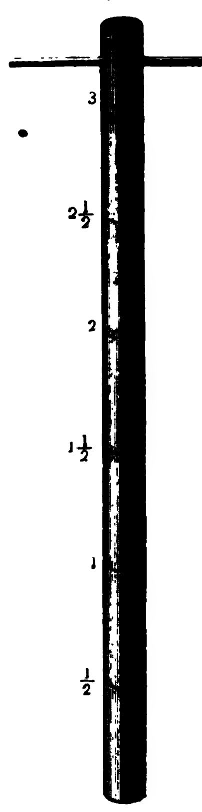
Man nehme nun eine beliebige Menge der Erde, etwa 1 Pfund, in eine Metallpfanne, setze diese in ein Wasserbad und trockne die Erde unter diesen Umständen vollständig aus, indem man sie zugleich noch feiner zerreibt. Die getrocknete Erde bringe man in eine trockne Flasche und verstopfe diese sogleich mit einem dichten Korke, oder mit einem solchen, welcher ein Chlorcalciumrohr trägt. Aus dieser Flasche werden die verschiedenen Mengen der Erde zu den verschiedenen Bestimmungen genommen. Man schütte jedesmal eine kleine Menge in ein kleines Bechergläschen und wäge daraus die einzelnen Mengen zu 1, 5 oder 10 Grm. aus. Den Rest der Erde in dem Glase gebe man nicht in die Flasche zurück, sondern werfe ihn, als mit Feuchtigkeit behaftet, weg, da man reichlich von der trocknen Erde hat.

Oft ist eine Ackererde so mit Wurzeln durchzogen, dass die Menge derselben wohl Berücksichtigung verdient, z. B. nach dem Anbau von Luzerne, Esparsette, Rothklee u. s. w. Nach ihrer Verwesung haben diese Wurzeln in gewissem Grade zur Bereicherung des Bodens beigetragen, während sie auch in der Verwesung durch Kohlensäurebildung nützlich werden. Nach dem Sieben der getrockneten und zerriebenen Erde werden die Wurzelreste grösstentheils im Rückstande befindlich sein, und es ist wohl der Mühe werth, die Bestandtheile der Asche zu bestimmen. Wird dieser Wunsch ausgedrückt, so mag der Landwirth den Sieberückstand ganz einsenden. Es wird dann auf der chemischen Station die Trennung von den Steinen vorgenommen und die Wurzeln werden allein einer Untersuchung unterworfen. Die Probe einer Bodenart soll nur vor der Düngung genommen werden; frisch gedüngtes Land, sei es mit Stalldünger oder künstlichen Düngemitteln, Guano, Gyps etc., soll niemals zur Analyse genommen werden.

Interessant und wichtig zugleich ist es, anzugeben, welche Pflanzen

auf dem zu untersuchenden Boden in den Jahren vorher bis zur Düngung des Ackers cultivirt wurden, welches Düngemittel und wieviel davon dem Boden zugetheilt war. Willkommen sind alle Angaben und Beobachtungen aus der landwirthschaftlichen Pflanzencultur, z. B. welche Pflanzen am besten und welche gar nicht gedeihen, ob das Getreide leicht lagert; ferner Mittheilungen aus der Forstwirthschaft und über die geognostische Beschaffenheit der Gegend.

Fig. 121.



Probezieher für Dammerde.

Um die zur Analyse dienende Menge Ackererde auf eine leichte Weise zu sammeln und auch zugleich eine Analyse des Untergrundes von beliebiger Tiefe machen zu können, bedient man sich eines cylindrischen blechernen Rohrs von 40^{mm} oder $1\,^1/_2$ Zoll Durchmesser. Dasselbe wird aus starkem Schwarzblech durch Nieten der Ränder, oder aus starkem Weissblech durch Löthen angefertigt. Eine Länge von 3 bis 4 Fuss wird in den meisten Fällen ausreichen. An einem Ende hat es zwei seitliche Löcher, durch welche man einen runden eisernen Stab lose hindurchschieben kann, um einen Angriff zum Drehen zu erhalten. Aussen bezeichnet man mit sichtbaren Marken die Länge von $^1/_2$ zu $^1/_2$ Fuss, oder von je 100^{mm} vom unteren Ende an. Indem man mit diesem Rohre senkrecht in die Erde bohrt, bleibt ein cylindrisches Stück Erde darin stecken, welches man herausheben kann. Wenn man den queer durchgeschobenen Eisenstab herauszieht, so kann man von oben mit einem hölzernen Stocke die ausgehobene Erde ausstossen. Geht man nun noch einmal $^1/_2$ Fuss tiefer in dasselbe Loch, so sticht man Erde aus, welche $^1/_2$ Fuss tiefer in der Erde gesessen hat, und so weiter. Man kann dadurch mit Leichtigkeit den Untergrund bis zu 4 Fuss Tiefe ausheben. Wollte man ermitteln, ob einem Felde durch Tiefpflügen eine verjüngte Fruchtbarkeit gegeben werden könnte, so würde man an den verschiedenen Stellen des Ackers erst ein Loch von 3 oder $3\,^1/_2$ Fuss Tiefe bohren und nun noch $^1/_2$ Fuss Erde zur Analyse ausheben. Man kann demnach mit diesem Instrumente die Erde in jeder beliebigen Tiefe, ohne eine Grube zu machen, herausziehen. Sie wird in oben beschriebener Weise getrocknet, gesiebt und zur Analyse vorbereitet.

Bestimmung der einzelnen Bestandtheile.

1) Kohlensäurebestimmung.

Man wäge 5 oder 10 Grm. getrockneter Erde ab, bringe sie in die rechts befindliche Flasche des Apparates, nachdem man die mit dem Quetschhahn geschlossene Aufsatzröhre mit einer nicht mehr rauchenden Salzsäure gefüllt hat. Die gekniete Verschluckungsröhre enthält eine ge-

Fig. 122.



Kohlensäurebestimmung in der Dammerde.

kochte Lösung von Aetzbaryt in sehr verdünntem Aetzkali. Die Absorption der Kohlensäure geht sehr lebhaft und sicher vor sich. Nachdem man alle Salzsäure hat einfliessen gelassen, erhitzt man die Flüssigkeit der Entwicklungsflasche, und saugt an der Röhre der linksstehenden Absorptionsflasche, während man den Quetschhahn rechts durch Drücken öffnet. Es wird so alle in der Entwicklungsflasche befindliche Kohlensäure in die Verschluckungsröhre geführt. Den gebildeten kohlensauren Baryt spült man mit heissem Wasser in eine Kochflasche, erhitzt einmal zum Kochen, verdünnt mit warmen destillirtem Wasser und wäscht den kohlensauren Baryt auf einem Filtrum aus, bis die Waschflüssigkeit rothes Lackmuspapier nicht mehr bläuet. Den kohlensauren Baryt bestimmt man alkalimetrisch mit Salpetersäure und Kali, wenn seine Menge gross

ist, und durch Ueberführung in Chlorbaryum, Austrocknen mit chromsaurem Kali und Zehntel-Silberlösung, nachdem man zuerst das Chlorbaryum durch neutrales schwefelsaures Kali ganz zersetzt hat. Enthält die Erde viel kohlensauren Kalk, so kann man auch die Methode der Messung des verdrängten Wassers (S. 458) anwenden.

2) Chlor, Eisenoxyd, Kalk, Bittererde.

Die Gegenwart von Humussäure trübt die meisten Fällungen. Aus diesem Grunde zerstört man bei einer Menge Ackererde die Humussäure und bestimmt in einer Reihenfolge die vier oben genannten Stoffe.

a. Chlor. Der Gehalt an Chlor, hier gleichbedeutend mit Kochsalz, kann nicht vollständig mit Wasser ausgezogen werden. Wollte man mit kohlensaurem Natron behandeln, so würde man tiefgefärbte Flüssigkeiten erhalten, in denen nichts deutlich zu erkennen wäre.

Man wäge 10 Grm. Ackererde ab, bringe sie in einen Platintiegel. befeuchte sie mit einer concentrirten Lösung von reinem Kalisalpeter, lasse allmälig eintrocknen und erhitze auf der Weingeistflamme zum Glühen. Es findet unter gelindem Erglimmen eine vollständige Verbrennung aller organischen Stoffe statt. Nach dem Erkalten feuchte man mit Wasser an und spüle die Masse in ein Becherglas, bis der Tiegel fast ganz rein ist. Man lässt absetzen, ohne zu filtriren. Wenn die überstehende Flüssigkeit klar ist, giesst man sie ab, schlemmt noch einmal mit Wasser auf und giesst nach dem Absetzen wieder ab. Während natürliche Ackererde sich nur sehr langsam absetzt, geschieht dies bei der mit Salpeter geglühten sehr leicht und vollständig. Die klaren Flüssigkeiten übersättigt man mit Essigsäure und dampft zur Trockne ab.

Nach dem Lösen bestimmt man das Chlor mit chromsaurem Kali als Indicator durch Zehntel-Silberlösung (S. 317).

Berechnung nach Nr. 129 der Tabellen.

b. Eisenoxyd. Die mit Wasser ausgelaugte Masse übergiesst man mit reiner Salzsäure und lässt sie unter Bedeckung mit einem concaven Glase längere Zeit kochen, so dass sich Kalk, Bittererde, Eisenoxyd und Thonerde lösen. Man filtrirt, wäscht aus und übersättigt schwach mit Ammoniak. Es fällt Eisenoxyd und Thonerde nieder. Will man bloss das Eisenoxyd bestimmen, so filtrirt man, wächt aus, löst in Salzsäure, zersetzt das Eisenchlorid durch Zink und bestimmt das Eisenoxydul durch Chamäleon, dessen Titre gegen Eisendoppelsalz genommen ist. Der siebente Theil des dem Chamäleon entsprechenden Eisendoppelsalzes ist metallisches Eisen, und dies mit $\frac{10}{7}$ multiplicirt giebt Eisenoxyd.

c. Kalk. Das Filtrat vom Eisenoxyd fällt man mit einem kleesauren Salze; den durch Absetzen und Filtration rein dargestellten kleesauren Kalk löst man in reiner Salpetersäure, und bestimmt die darin enthaltene Kleesäure mit Chamäleon.

d. Bittererde. Das Filtrat vom kleesauren Kalke fällt man mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak, lässt über Nacht stehen und bestimmt das gefällte Tripelsalz durch Glühen und Wägen.

3) Organische Reste, Humussäure, Humuskohle (Humin).

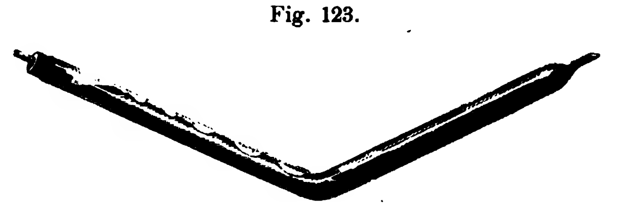
Von den früheren Vegetationen bleiben Reste von Wurzeln, Stengeln, Blättern auf und in dem Boden, welche einer künftigen Vegetation zu Gute kommen. Es erleidet nun keinen Zweifel mehr, dass alle diese Stoffe durch Selbstentmischung und Sauerstoffaufnahme von aussen in Kohlensäure übergehen, und als solche, aber nur als solche von der Pflanze aufgenommen werden. Die reine Holzfaser geht durch Einwirkung von Luft und Wasser in braune Stoffe über, welche in ihrem Verhalten zu Alkalien eine schwach saure Natur zeigen, und ganz besonders zu einer langsamen Verbrennung und Kohlensäureentwickelung geneigt sind. Man unterscheidet unter diesen braunen Stoffen zwei verschiedene Modificationen. Die erste ist löslich in einer verdünnten und warmen Lösung von kohlensaurem Natron, und hat den Namen Humussäure, Huminsäure, Moder und Geïnsäure erhalten. Die zweite Form ist nicht in kohlensaurem, wohl aber in reinem Alkali unter Erwärmen löslich. Man hat diese Modification Humuskohle oder Humin genannt. Sie kommt vorzugsweise im Torfe und in der Braunkohle vor, und ist bei weitem nicht so leicht und vollständig oxydirbar, wie die erstgenannte Humussäure. Man pflegte diese beiden Stoffe quantitativ durch ihr Verhalten zu kohlensauren und reinen Alkalien zu trennen. Erst kochte man die Erde mit kohlensaurem Natron, filtrirte und fällte durch Versetzen mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction; dann kochte man den Rest mit ätzendem Alkali, filtrirte wieder und fällte in gleicher Weise mit Salzsäure. Die in beiden Fällen erzeugten Niederschläge sammelte man auf gewogenen Filtern, wusch aus, und bestimmte das Uebergewicht der Filtra. Diese Bestimmungen leiden an sehr grossen Unrichtigkeiten. Zuerst sind die angesäuerten Flüssigkeiten, aus denen die Humussäure und die Humuskohle gefällt wurden, niemals farblos, sondern immer gelb gefärbt, woraus man schon durch den Anblick wahrnimmt, dass man einen Theil des Stoffes ungewogen wegschüttet.

Es enthalten ferner die Niederschläge selbst unorganische Stoffe, die man erst durch Einäscherung bestimmen kann, da es ungereimt wäre, sie in einem vorzugsweise als organische Substanz charakterisirten Körper ohne Weiteres mitzuwägen. Da aber alle diese Stoffe damit endigen, zuletzt freiwillig in Kohlensäure überzugehen, so schien es am zweckmässigsten, dieselben sogleich in Kohlensäure zu verwandeln und als solche zu bestimmen. Es liegt eine ungemein hohe Zweckmässigkeit in dem Umstande, dass die Verbindung des Kohlenstoffs mit Sauerstoff gasförmig ist. Denken wir uns, dass ein Baum in den Urwäldern von Brasilien

oder Chili umstürzt und abstirbt, so würde die zu seinem Körper verwendete Substanz aus dem Capital der Natur ausscheiden, wenn seine Verwesungsproducte nicht flüchtig wären. Nach 25 Jahren liegt an jenem Platze ein kleiner Haufen Erde, die unorganischen Bestandtheile des Baumes, die organischen sind durch Vergasung als Kohlensäure und Ammoniak in die grosse Vorrathskammer der Natur, die Atmosphäre, zurückgetreten. Aus diesem Grunde ist es vollkommen gerechtfertigt, die organischen Bestandtheile des Bodens als unorganische Endproducte zu bestimmen, da die Pflanze nur unorganische Stoffe aufnimmt. Man hat den in der Erde enthaltenen Kohlenstoff durch eine Verbrennungsanalyse mit Kupferoxyd oder chlorsaurem Kali bestimmt, und scharfe Resultate erhalten. Wir verfahren auf einem etwas verschiedenen Wege. Da die meiste Ackererde kohlensaure Erden enthält, so müssen wir wenigstens diese Kohlensäure, die bereits als anorganisch vorhanden ist, eliminiren oder ihr Rechnung tragen.

Wenn man 10 Grm. trockne Erde mit 4 bis 5 Grm. doppelt chromsaurem Kali innig mengt, das Gemenge in eine gewöhnliche Probirröhre bringt und diese Probirröhre mit einer Absorptionsröhre (Fig. 123) ver-

Fig. 123.



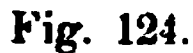
Absorptionsröhre für Kohlensäure.

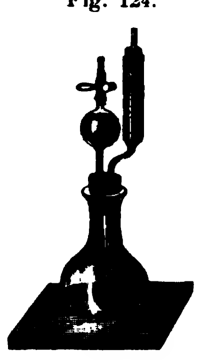
bindet, so kann man durch stellenweises Erhitzen mit einer einfachen Weingeistflamme die ganze Menge der organischen Substanz in Kohlensäure überführen, ohne dass sich organische pyrogene Substanzen bilden. Damit die Absorptionsflüssigkeit nicht zurücksteigen und man auch nach geschehener Verbrennung die in der Verbrennungsröhre enthaltene Kohlensäure durch die Kali-Barytflüssigkeit durchsaugen könne, ist in den Kork der Verbrennungsröhre eine zweite Röhre eingebracht, die aussen mit einem Kautschukrohr verbunden ist, welches durch einen messingenen Quetschhahn geschlossen ist. Ist die Verbrennung beendigt und fängt die Absorptionsflüssigkeit an zu steigen, so öffnet man den Quetschhahn und saugt Luft von der entgegengesetzten Seite durch den Apparat. Zuletzt bestimmt man den kohlensauren Baryt durch Filtration, Auswaschen und Titriren mit Normalsalpetersäure und Normalkali.

Die erhaltene Kohlensäure besteht nun aus der in der Erde in Gestalt kohlensauren Kalkes schon gebildet vorhandenen und jener aus der Verbrennung der organischen Substanz entstandenen. Da man die erstere allein bestimmt hat, so erfährt man die zweite aus der Differenz.

Ein zweites Verfahren diese beiden Mengen getrennt zu bestimmen ist folgendes.

Man bestimmt die Kohlensäure der Erden durch einen Wägungsversuch mit dem Apparate (Fig. 124), indem man in die Kugel eine mit gleichen Theilen Wasser versetzte concentrirte Schwefelsäure bringt. Nachdem die fertig gebildete Kohlensäure ausgetrieben und gewogen ist, nimmt man dieselbe Flasche und benutzt sie als die rechter Hand befindliche des Apparates (Fig. 122, S. 481). Ehe man sie damit verbindet, bringt man 3 bis 4 Grm. doppelt chromsaures Kali hinein und schüttelt um. Die rechts befindliche Glasröhre mit Quetschhahn ist leer. Durch blosses Erwärmen verwandelt die in Freiheit gesetzte Chromsäure die Humussäure in Kohlensäure, welche von dem Baryt-Kali absorbirt wird. Man kocht und saugt zuletzt Luft hindurch, indem man den Quetschhahn öffnet, und bestimmt die Kohlensäure in dem kohlensauren Baryt in mehrmals beschriebener Weise.


Fig. 124.


Compendiöser Kohlensäureapparat.

Durch mehrfach wiederholte Versuche ist die Richtigkeit der Analyse erwiesen worden.

1) 5 Grm. Ackererde, durch Salzsäure zersetzt, gaben eine Menge Kohlensäure, deren Maass als kohlensaurer Baryt = 7,6 CC. Normalsalpetersäure war.

2) Die mit Salzsäure behandelte Ackererde, mit 3 Grm. doppelt chromsaurem Kali und einer entsprechenden Menge Schwefelsäure destillirt, gab kohlensauren Baryt, welcher durch 7,9 CC. Normalsalpetersäure gemessen wurde.

3) 5 Grm. derselben Ackererde, mit 3 Grm. doppelt chromsaurem Kali gemengt und trocken in einer Probirröhre erhitzt, gaben eine Menge Kohlensäure, deren Maass genau 15,4 CC. Normalsalpetersäure war.

Die beiden Mengen Kohlensäure aus 1) und 2) einzeln bestimmt, waren gleich 7,9 + 7,6 = 15,5 CC. Normalsalpetersäure, und zusammen bestimmt = 15,4 CC. Normalsalpetersäure. Diese Uebereinstimmung ist höchst befriedigend.

Die Berechnung stellt sich in folgender Art.

Die 7,6 CC. Normalsalpetersäure aus 1) sind = 0,1672 Grm. Kohlensäure in 5 Grm. Erde = 3,344 Proc. Kohlensäure in Erdsalzen. Die 7,9 CC. Normalsalpetersäure aus 2) sind gleich 0,1738 Grm. Kohlensäure in 5 Grm. = 3,47 Proc. Kohlensäure als organische Substanz. Das Verhältniss der Kohlensäure zu dem organischen Stoffe, woraus sie entstanden, ist vor der Hand unbekannt, aber auch ganz gleichgültig, da die organische Substanz doch nur als Kohlensäure zur Wirkung kommen kann.

4) Ammoniak.

Das Ammoniak ist in der Ackererde theils fertig gebildet und von der porösen Substanz absorbirt enthalten, theils auch noch als unzersetzte organische Substanz, aus welcher durch Entmischung der ganze Stickstoffgehalt als Ammoniak frei werden muss. Es ist deshalb auch hier, wie bei der Kohlensäure, der Fall, dass man beide Mengen zugleich bestimmen kann, indem das Ammoniak diejenige Endform ist, in welcher der noch organisirte Stickstoff der Pflanze zu Theil werden kann. Selbst das bereits fertig gebildete Ammoniak kann durch blosse Erhitzung nicht alle ausgetrieben werden. Die Hitze steigt in den äusseren Theilen der Erde leicht bis zum Glühen, ehe alles Ammoniak aus dem Innern ausgetrieben ist, und das durch die glühenden Theilchen der Erde entweichende Ammoniak zerfällt in Wasserstoff und Stickstoff und entgeht dadurch der alkalimetrischen Bestimmung.

Will man das fertig gebildete Ammoniak allein bestimmen, so bedient man sich des S. 80 abgebildeten Apparates.

Man füllt die Röhre *d* mit mässig starkem Aetzkali, bringt 10 Grm. trockne Erde in die kleine Flasche rechts und dazu ein kleines Stückchen gelbes Wachs. Dies bewirkt, dass die Blasen der kochenden Flüssigkeit leichter brechen. Ohne dasselbe steigt die kochende humushaltige Flüssigkeit unvermeidlich über. Das erste Aufkochen muss man auch hier vorsichtig bewachen, bis alle absorbirt gewesene Luft sich losgerissen hat. In die weite Flasche bringt man 10 CC. Normalsalpetersäure. Zuletzt saugt man Luft durch. Wenn die Flüssigkeit zurücksteigen will, so öffnet man den Quetschhahn von *d*, damit hier Luft eindringe. Man muss deshalb die Röhre *d* vorher vollkommen auslaufen lassen.

Will man die ganze Menge des in der Dammerde enthaltenen verbundenen Stickstoffs als Ammoniak bestimmen, so zerreibt man 10 Grm. Erde mit ebensoviel Natron-Kalk innig in einem Mörser, füllt sie rasch in eine kleine Verbrennungsröhre und entwickelt das Ammoniak in bekannter Art nach Varrentrapp und Will. Man fängt es in Salzsäure auf, verdampft zur Trockne und bestimmt das Chlor des Salmiaks mit chromsaurem Kali und Silberlösung.

5) Schwefelsäure.

10 Grm. Erde befeuchtet man mit einer concentrirten Lösung von Salpeter und kohlensaurem Natron, trocknet sie ein und glüht sie im Platintiegel. Man weicht mit destillirtem Wasser auf, wäscht vollkommen aus, übersättigt schwach mit Salzsäure und dampft ziemlich stark ein. Man fällt mit Chlorstrontium (S. 109), zersetzt den gewaschenen schwefelsauren Strontian mit kohlensaurem Natron und titrirt den gewaschenen kohlensauren Strontian mit Normalsalpetersäure und Kali. Man kann auch mit Baryt fällen und den gewaschenen schwefelsauren Baryt in gewöhnlicher Art durch Glühen und Wägen bestimmen.

Der Zusatz des Salpeters dient zur Verbrennung der organischen Bestandtheile. Ohne denselben brennt sich die Erde mit kohlensaurem Natron schwarz.

6) Alkalien.

Man schliesst die Ackererde mit kohlensaurem Baryt und Chlorbaryum im Platintiegel in starker Hitze auf, pulvert die geschmolzene Masse und fällt sie vollständig mit reinem und kohlensaurem Ammoniak. Man filtrirt, dampft in einer Platinschale zur Trockne und vertreibt den Salmiak durch Glühen. In jedem Falle nimmt man jetzt eine Wägung der Schale mit Inhalt vor, um das Gewicht des Inhaltes zu erfahren. Es kommt nun hierbei ganz allein auf den Kaligehalt an, da sich die Natronsalze als zur Vegetation ganz unwirksam gezeigt haben. Das Sicherste bleibt, den Rest mit Chlorplatin im Wasserbade zur Trockne einzudampfen und das Chlorplatinkalium mit Weingeist auszuziehen, oder mit einer gesättigten Lösung von Chlorplatinkalium, und nach dem Trocknen auf dem Filtrum zu wägen.

7) Phosphorsäure.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure in der Ackererde kann keine der vorgeschlagenen maassanalytischen Methoden angewendet werden, theils weil sie für kleine Mengen zu ungenau sind, besonders aber, weil immer Eisenoxyd und Thonerde vorhanden sind, welche deren Anwendung ganz unzulässig machen. Fast in jedem Falle würde man die Phosphorsäure in zwei Portionen erhalten und dadurch doppelte Arbeit und Veranlassung zu Fehlern haben. Die zweckmässigste Bestimmung der Phosphorsäure in dem salpetersauren Auszug der Erde ist die Fällung durch Molybdänsäure nach den von Lipowitz*) angegebenen vortrefflichen Maassnahmen, weil diese Methode die Gegenwart von Eisenoxyd, Thonerde, Kalk und freien Mineralsäuren nicht ausschliesst. Die Molybdänlösung wird in folgender Art bereitet. Man nehme 2 Thle. reine Molybdänsäure, 1 Thl. Weinsteinsäure und bringe diese Substanzen in einer Kochflasche mit 15 Thln. Wasser zusammen und löse durch gelinde Erwärmung. Dann setze man 10 Thle. Ammoniak von 0,97 specif. Gewicht hinzu und zuletzt 15 Thle. Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht. Nach innigem Vermischen erhitzt man die Flüssigkeit zum Sieden und filtrirt nach dem Erkalten. Die wenige abgeschiedene Molybdänsäure kann ausgewaschen zur nächsten Bereitung verwendet werden. Diese Probeflüssigkeit bleibt auf Zusatz von Säuren und beim Kochen klar, und wird nur durch phosphorsaure Salze gefällt.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure in Ackererde wäge man 25 oder 50 Grm. ab, erhitze sie in einer Porzellanschale mit Salpetersäure längere

*) Poggendorff's Annal. Bd. 109, S. 135.

Zeit, bis alle phosphorsauren Salze sicherlich gelöst sind, filtrirt, wäscht aus, und dampft in einer Porzellanschale etwas ein.

Die Fällung muss wegen der Anhaftung des Niederschlages an die Wände der Gefässe in einer Porzellanschale geschehen. Zu diesem Zwecke bringe man für 25 Grm. Erde ungefähr 8 bis 10 CC. der Molybdänflüssigkeit zum Kochen und füge den salpetersauren Auszug der Erde hinzu, erhitze noch eine Zeit lang und lasse etwas absetzen. In einer kleinen Menge abgegossener klarer Flüssigkeit versuche man, ob durch ferneren Zusatz von Molybdän noch ein Niederschlag entsteht. Man prüft dies in einer Probirröhre, und muss auf den Ausspruch auch eine Zeit lang warten. Wenn kein Niederschlag mehr entsteht, lässt man über Nacht absetzen und sammelt den Niederschlag auf einem gewogenen Filtrum, wäscht mit sehr verdünnter Salpetersäure, zuletzt mit reinem Wasser aus, trocknet bei mittlerer Temperatur, zuletzt über Schwefelsäure oder Chlorcalcium, und wägt. Nach sehr übereinstimmenden Versuchen von Lipowitz und Anderen enthielt dieser Niederschlag 3,6 Proc. Phosphorsäure. Obgleich dieser geringe Gehalt an Phosphorsäure für den Verbrauch von Molybdänsäure ungünstig ist, so gewährt er dadurch eine grosse Schärfe in der Bestimmung der Phosphorsäure.

25 Grm. Gartenerde erzeugten einen gelben Niederschlag, welcher 0,74 Grm. wog; 100 Grm. Erde würden also 2,96 Grm. erzeugt haben und diese enthalten $\frac{3,6 \times 2,96}{100} = 0,10656$ Proc. Phosphorsäure.

Guano.

§. 181. Zur Beurtheilung des Düngwerthes des Guanos genügt die Bestimmung der wesentlichsten Bestandtheile desselben, des Stickstoffs, der phosphorsauren Salze und des Kalis.

Zunächst hat man eine richtige Probe zu ziehen. Enthält der Guano Steine, Holzspäne und dergl., so scheidet man dieselben aus einer grösseren Menge durch ein etwas grobes Sieb und bestimmt die Steine dem Gewichte nach. Aus der durchgesiebten Masse, nachdem sie richtig gemengt ist, nimmt man eine grössere Probe, die man feiner pulvert, und aus diesem Pulver die zu untersuchenden Mengen. Die Feuchtigkeit bestimmt man, indem man eine gewogene Menge (2 bis 4 Grm.) in einem flachen Porzellanschälchen ausgebreitet über Chlorcalcium stehen lässt oder im Wasserbade austrocknet.

Den Gehalt an feuerbeständigen Substanzen ermittelt man durch eine Glühung im offenen Platintiegel und Wägung des Restes. Guter

Guano enthält bis zu 35 Proc. feuerbeständige Stoffe. Aus diesem geglühten Reste bestimmt man auch die unorganischen Bestandtheile, nämlich Phosphorsäure, Kali, Kalk, Schwefelsäure, und was man sonst noch darin sucht.

Beim Auflösen des Restes in Säuren darf kein starkes Brausen erfolgen, in welchem Falle der Guano mit Kalksteinpulver verfälscht wäre. Wäre dies der Fall, so könnte man den kohlensauren Kalk durch Normalsalpetersäure und Kali bestimmen. Ist das Aufbrausen nur gering, so rührt es von der gewöhnlich vorhandenen kleinen Menge kohlensauren Kalkes her, dessen Bestimmung kein Interesse hat. Die fast weisse Asche löst man in Salzsäure auf und filtrirt. Durch Ammoniak fällt sich ganz weisser phosphorsaurer Kalk, den man am sichersten durch Filtriren, Auswaschen und Glühen bestimmt. Man erhält sein Gewicht ohne alle Berechnung. Bei den Unvollkommenheiten der bisherigen maassanalytischen Bestimmungen der Phosphorsäure dürfte diese Methode hier als die sicherste zuerst genannt werden. Maassanalytisch löst man den geglühten Rückstand in erwärmter Salpetersäure, unter Zusatz von etwas salpetersaurem Baryt, filtrirt, setzt essigsaures Natron zu, und bestimmt die Phosphorsäure durch sorgfältiges Ausfällen mit $\frac{n}{10}$ essigsaurem Bleioxyd (S. 391).

Der Stickstoffgehalt ist in zweierlei Form im Guano enthalten: 1) als Ammoniaksalz, 2) als unzersetzte organische Substanz (Harnsäure). Das Ammoniak bestimmt man durch Destillation mit Aetzkali in dem S. 80 beschriebenen Apparate, indem man eine gemessene Menge Normalsalpetersäure vorlegt und den nicht gesättigten Rest mit Normalkali zurücktitrirt.

Schärfer bestimmt man das Ammoniak, wenn man es mit reiner Salzsäure auffängt, die im Ueberschusse vorhanden, aber nicht gemessen sein muss, die Flüssigkeit zur Trockne abdampft und den gebildeten Salmiak durch Titriren mit chromsaurem Kali und Zehntel-Silberlösung bestimmt.

Den ganzen Stickstoffgehalt findet man, indem man den Guano mit Natronkalk in einer Röhre nach Varrentrapp und Will erhitzt, das Ammoniak mit Salzsäure auffängt und, wie oben, mit Silber bestimmt. Durch Abziehen des aus dem vorigen Versuche bekannten Ammoniaks erhält man den Stickstoff, der in organischen Verbindungen enthalten ist. Gewöhnlich bestimmt man nur das Ammoniak allein.

Die Schwefelsäure kann aus dem unveränderten Guano durch reines kohlensaures Natron ausgezogen werden. Aus der filtrirten Lösung kann man nach Uebersättigung mit Salzsäure die Schwefelsäure mit Chlorbaryum fällen und nach dem Gewichte bestimmen, oder man bestimmt sie maassanalytisch durch die S. 105 beschriebene Restmethode, indem phosphorsaure Salze in die Natronlösung nicht eingehen können.

Der Kaligehalt kann durch Glühen des feuerbeständigen Rückstandes mit Chlorbaryum, Auflösen in kohlensaurem Ammoniak, Abdampfen

zur Trockne und Glühen in einer Platinschale, dann mit Chlorplatin als Chlorplatinkalium gefällt und dem Gewichte nach bestimmt werden.

Bei Untersuchung von menschlichen Excrementen und den daraus fabrikmässig dargestellten Düngerpräparaten, welche unter dem Namen Poudrette, Urat, Urinat etc. im Handel vorkommen und welche sehr stark Verfälschungen ausgesetzt sind, kommt es immer auf eine Bestimmung der Phosphorsäure und des Ammoniaks an, wozu bereits genügende Anleitung gegeben ist. Wären die Dünger zu besonderen Zwecken, wie zum Weinbau, empfohlen, so muss jedenfalls eine Bestimmung des Kalis hineingezogen werden.

Braunstein.

§. 182. Die Analyse des Braunsteins ist ein Gegenstand von technischer Bedeutung geworden, da aller Braunstein nach seinem Gehalte verkauft wird.

Das nächste, was zu einer Braunsteinanalyse gehört, ist das richtige Ziehen der Probe. Es ist nicht damit gethan, dass man von einem grossen Haufen hier und dort einige Stücke herausnimmt und dem Chemiker einen Sack voll solcher Stücke zuschickt. Nähme der Analytiker aus diesem Sacke ein Stück heraus, so würde er den Gehalt dieses Stückes, aber nicht den durchschnittlichen Gehalt des ganzen Haufens finden. Um dies zu erreichen wird der Haufen nach zwei sich rechtwinklig kreuzenden Richtungen mit einem Spaten durchstochen, und alle 5 oder 10 Spaten ein Spaten voll zur Seite auf einen festen Boden hingeschüttet. Beim Verwägen ins Schiff wird alle 50 Centner eine Schaufel voll in einen verschliessbaren Kasten gelegt. Diese Menge, welche selbst einen kleinen Haufen ausmacht, wird mit einem Hammer zu gleich grossen Stücken von dem Umfange einer Wallnuss zerschlagen, und diese untereinander geschaufelt. Daraus werden einige Spaten voll herausgenommen und in einem eisernen Mörser zu erbsengrossen Stücken zerschlagen, nach inniger Mischung etwa eine Handvoll davon herausgenommen und in dem gereinigten Mörser zu feinen Körnern, etwa wie Schiesspulver, zerstossen. Gesiebt wird niemals, weil alsdann der Mulm vorzugsweise durchfallen würde. Von diesem groben Pulver erhält der Chemiker 1 oder 2 Unzen. Er hat nun zuerst eine zu wenigstens zwei Analysen mehr als genügende Menge herauszunehmen und im Achat- oder Porzellanmörser sehr fein reiben zu lassen. Hierauf kommt Alles an, denn ein Braunsteinmuster, welches gröbliche Stücke enthält, lässt sich nicht ganz aufschliessen. Es bleiben immer schwarze Körner am Boden des Glases liegen, und die Gasentwickelung mit Kleesäure hört nach langer Zeit nicht auf, oder kann durch Erwärmen wieder hervorgerufen werden. Von der ungenügenden Vertheilung des Pulvers kommen sehr viele Differenzen bei wiederholten Analysen her.

Das Pulver muss nun, da der Braunstein meist unter freiem Himmel aufbewahrt wird, getrocknet werden. Dies ist einer der streitigen Punkte zwischen dem Braunsteingrubenbesitzer und dem Chemiker. Da der Erste ein Interesse daran hat, den möglichst höchsten Procentgehalt herauszubringen, so verlangt er ein scharfes Austrocknen auf offenem Feuer, und man ist mit dieser Operation so weit gegangen, dass man den Braunstein bis fast zum Glühen erhitzt hat. Da aber der meiste Braunstein auch Manganoxydhydrat oder Manganit enthält, welcher die Formel $Mn_2O_3 + HO$ hat, worin das Wasser 10,11 Proc. ausmacht, so verliert auch dieses Oxyd sein Wasser, und der Braunstein erscheint stärker, als er ist. Verliert der Braunstein 10 Proc. Wasser durch Trocknen, so erhält der Käufer von dem Gehalte, wie ihn die Analyse angiebt, nur 90 Pfund statt 100. Die hiesigen Braunsteine verlieren, wenn sie bereits das hygroskopische Wasser verloren haben, noch 7 bis 8 Proc. an Gewicht, wenn man sie in Porzellanschalen auf freiem Feuer trocknet. Es zeigt sich dabei ein eigentliches Aufwallen des Pulvers, wie beim Brennen der kohlensauren Magnesia. Offenbar ist es wider allen Fug und Recht, dem Braunstein vor der Analyse einen Wassergehalt zu entziehen, der ihm eigenthümlich ist, und der nicht von zufälligen Ereignissen wie Regen, Waschen, herrührt, denn der Käufer bekommt dieses Wasser in jedem Falle zugewogen. Das sogenannte scharfe Austrocknen hat nun noch den Nachtheil, dass der so getrocknete Braunstein, in welchem durch den Verlust des Wassers alle Poren geöffnet sind, im höchsten Grade hygroskopisch ist, so dass ein sicheres Auswägen gar nicht mehr möglich ist. Ein solcher rasch gewogener Braunstein zieht auf der Wage in wenigen Minuten so viel Wasser an, dass die Seite der Wage, wo der Braunstein liegt, zum Heruntersinken und Aufschlagen kommt, und man kann nicht wissen, wie viel er schon vor dem Einstehen der Wage angezogen hatte. Es kommt deshalb zunächst auf ein richtiges und gleichmässiges Austrocknen der Probe an.

Fresenius hat über diesen Gegenstand eine besondere Untersuchung angestellt, und die Resultate derselben in einem Circular an die Käufer und Verkäufer von Braunstein unter dem 18. November 1854 mitgetheilt.

100 Thle. lufttrockener Braunstein, welcher in diesem Zustande, nach der Methode des Verfassers selbst analysirt, 65,536 Proc. MnO_2 zeigte, verloren:

getrocknet bei	nach Stunden	Wasser	zeigte analysirt Proc. MnO_2
100° C.	3	3,20	67,01
110° „	1¼	3,36	67,81
140° „	1½	4,24	68,44
180° „	1½	5,22	69,15
200° „	1	5,77	69,54
220° „	1½	6,16	69,83
240 — 250° C.	Das Gewicht blieb constant.		

Durch Glühen gab der Braunstein, ausser dem entweichenden Sauerstoff, noch 1,08 Proc. Wasser ab. Aus diesen Thatsachen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1) Die Temperatur, bei welcher der Braunstein getrocknet wird, und ebenso die Dauer des Trocknens sind von Einfluss auf den Wassergehalt desselben, und es führt somit jedes Trocknen des Braunsteins zu einem festen Ziele, wenn es bei einer bestimmten Temperatur geschieht und so lange fortgesetzt wird, bis bei dieser Temperatur keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet.

2) Der Unterschied im Hyperoxydgehalt, welchen ein bei 100° C. getrockneter Braunstein gegenüber einem bei 220 bis 250° getrockneten zeigt, beträgt etwa 3 Proc. Dieser Ausspruch bedarf einer Erläuterung. Wenn die Braunsteine reines Hyperoxyd und Wasser enthalten, so würde durch den Verlust von 6 Proc. Wasser der Braunsteingehalt auch um 6 Proc. steigen. Nun enthalten aber die meisten rheinischen Braunsteine und viele andere neben dem reinen Hyperoxyd auch niedere Oxydationsstufen, z. B. Manganit von der Formel $Mn_2O_3 + HO$, dessen Atomgewicht 79,14 ist. Dieser Manganit kann ebenfalls, um auf Oxydul zurückzugehen, 1 Atom Sauerstoff abgeben, folglich sind 79,14 Theile Manganit = 43,57 Theilen Manganhyperoxyd, oder 100 Manganit sind = 55 Pyrolusit. Der Manganit enthält nun 10 Proc. Wasser; entzieht man dies durch Austrocknen, so bleiben 90 wasserleeres M_2O_3 = 55 Pyrolusit, also 100 wasserleeres M_2O_3 = 60,1 Pyrolusit. Man sieht also hier, dass wenn der Manganit 10 Proc. Wasser verliert, sein scheinbarer Pyrolusitgehalt nur um 5 Proc. steigt.

Ganz damit übereinstimmend sind die Resultate von Fresenius, wo das verlorene Wasser 6,16 Proc. ausmachte, die Zunahmen an Hyperoxyd aber nur 2,82 Proc. betrugen.

Der Braunstein muss nun in jedem Falle, um ihn von dem hygroskopischen Wasser zu befreien, über den Siedepunkt des Wassers erhitzt werden, und ich glaube, dass 120° C. eine richtige Temperatur sei, wobei

alles hygroskopische Wasser entfernt ist und die etwa vorhandenen Hydrate nicht zersetzt werden. Das Erwärmen in flüssigen Bädern ist eine sehr unangenehme Arbeit, die nicht einmal die Sicherheit giebt, dass der Körper wirklich die verlangte Temperatur erhalten habe. Ich ziehe es deshalb vor, den Braunstein in einer dicken metallenen Schale auf einer kleinen Weingeistflamme zu erhitzen und mit der Kugel des Thermometers selbst umzurühren. Sobald das Thermometer 110° C. erreicht hat, entferne ich vom Feuer, und rühre noch beständig um, wobei das Thermometer noch bis 120° C. steigt. Alsdann setze ich die Metallschale unter eine Glasglocke mit Chlorcalcium und lasse darin erkalten, ehe zum Auswägen geschritten wird.

Diese Ansichten sind von Fresenius in einem zweiten Circulare an die Braunsteinverkäufer und Käufer, vom 27. Januar 1855, durch Versuche bestätigt worden. Er ging davon aus, dass der Braunstein das hygroskopisch vorhandene und durch Erwärmung verflüchtigte Wasser in der Luft wieder anziehen müsse, dagegen das chemisch gebundene Wasser nicht mehr anziehen könne, welchem Schlusse man nichts Gegründetes entgegensetzen kann. Hierbei fand er nun, dass ein bei 120° C. getrockneter Braunstein seinen ganzen Verlust an Gewicht durch Stehen an der Luft wieder ergänzte, dagegen über 150° C. erhitzt, sich nicht mehr auf das frühere Gewicht stellte, demnach schon chemisch gebundenes Wasser verloren haben musste. Von 120° bis 150° C. war fast gar keine Gewichtsabnahme zu bemerken. Es dürfte deshalb das Austrocknen des Braunsteins bei 120° C. in Zukunft als Norm angenommen werden. Fresenius hat einen zweckmässigen Apparat angegeben, um diese Austrocknung zu bewirken. Er besteht aus einer 210^{mm} Durchmesser und 37^{mm} Dicke habenden gusseisernen Scheibe, welche 16 Pfund wiegt. Diese Scheibe kann durch Weingeist, Gas- oder Kohlenfeuer erwärmt werden. Es dürfte jedoch für eine einzelne Probe diese Austrocknung mehr Mühe und Zeitverlust veranlassen, als die Analyse selbst, aus welchem Grunde ich das stundenlange Erwärmen in dünner Schicht durch das schneller wirkende Umrühren mit der Kugel des Thermometers selbst ersetzt habe.

Das Auswägen geschieht nun rasch auf der bereits in Ordnung gebrachten und belasteten Wage. Um hier jede Gewichtszunahme während des Wägens zu vermeiden, hat man vorgeschlagen, den getrockneten Braunstein in einem verschlossenen Glase auf der Wage ins Gleichgewicht zu bringen, dann eine beliebige Menge desselben in das zur Analyse bestimmte Glas auszuschütten und nun den Gewichtsverlust der ersten Flasche zu bestimmen. Dieses Verfahren ist allerdings sehr sicher, allein es hat den Nachtheil, dass zu jeder Analyse andere Mengen Braunstein kommen, und dass nun jede Analyse mit einer weitläufigen Rechnung geschlossen werden muss. Die Operation hört dadurch auf eine technische zu sein, welche möglichste Einfachheit und Gleichheit der einzelnen Operationen verlangt.

Ich ziehe es deshalb vor, den Braunstein auf einer guten Wage und in einem Schiffchen aus Messingblech abzuwägen. Dasselbe ist ein schief abgestutzter hohler Kegel vom dünnsten glänzenden Messingblech, und wiegt, in einem besonderen Falle, 6½ Grm. Vermöge seiner Gestalt kann man die darin liegende pulverförmige Probe leicht in das Zersetzungsgläschen bringen, ohne dass etwas von dem Pulver an den Wänden hängen bleibt.

Fig. 125.



½

Wägeschiffchen.

Das spitze offene Ende, durch welches die Probe entleert wird, hat einen Durchmesser von ungefähr 10^{mm}; und ist also eng genug, um in jedes Glas einzugehen. Die kegelförmige Gestalt des Schiffchens bedingt, dass die Oeffnung immer in die Mitte des Halses der Flasche kommt. Während des Wägens auf einer mit einer guten Arretirung versehenen Wage ist die Gewichtszunahme nicht bemerkbar, denn nach geschehenem Einstehen der Zunge, bleibt die Wage noch eine Zeitlang stehen. Erst nach einigen Minuten senkt sich die Schale, auf welcher das Pulver liegt. Das genaue Abwägen geschieht mittelst eines sehr dünnen langstieligen Löffelchens aus Messing oder Argentan. Dieses Abwägen geht jeder Analyse voran, und wir hätten nun auf die eigentliche Analyse selbst zu kommen.

Es giebt so viele verschiedene Methoden, den Braunstein auf seinen Gehalt an Hyperoxyd auf gewichts- und maassanalytischem Wege zu prüfen, dass es wirklich schwer hält, darunter eine Wahl zu treffen. Die Gründe, welche bei dieser rein technischen Analyse leiten, sind wissenschaftlicher und praktischer Natur. Die wissenschaftlichen betreffen die Schärfe und Sicherheit der Methode, die praktischen die leichte Ausführbarkeit. So viele maassanalytischen Methoden auch angegeben worden sind, und eine wie grosse Vorliebe ich für diese Arbeiten habe, so will ich doch bekennen, dass ich mich Jahre lang nur der Fresenius-Will'schen Gewichtsanalyse bedient habe, und dass ich sie für gewöhnliche Techniker auch jetzt noch für sehr zweckmässig halte. Ich will deshalb hier ausnahmsweise diejenige Modification dieser Operation beschreiben, deren ich mich zu mehr als tausend Analysen bedient habe.

Bekanntlich zersetzt sich das Manganhyperoxyd (MnO_2) mit Kleesäure ($C_2O_3 + 3\,Aq$) in der Art, dass 1 Atom Kleesäure aus dem Manganhyperoxyd 1 Atom Sauerstoff aufnimmt und in 2 Atom Kohlensäure sich verwandelt, während das Hyperoxyd in Manganoxydul (MnO) übergeht. Ein Zusatz von Schwefelsäure verhindert, dass sich kleesaures Manganoxydul bildet, in welchem Falle man nur eine grössere Menge Kleesäure anwenden müsste, und bewirkt, dass die Zersetzung lebhafter vor sich gehe und sich rascher vollende. Da das Atom des Mangans

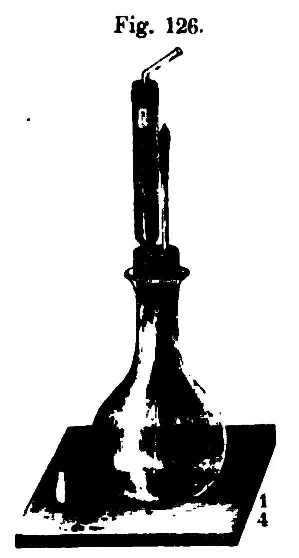
27,57 ist, so wiegt 1 Atom Hyperoxyd 27,57 + 16 = 43,57, und diese erzeugen 2 Atom Kohlensäure, welche 44 wiegen. Es ist also ganz nahe das Gewicht der entweichenden Kohlensäure gleich dem des zerstörten Hyperoxydes, und insofern ein scharfes Maass desselben. Als man das Atom des Mangans = 28 annahm, war diese Gleichheit vollständig, indem nun MnO_2 und $2\,CO_2$ gleichviel, nämlich 44 wogen. Es kommt deshalb bei der Gewichtsanalyse darauf an, das Gewicht der entweichenden Kohlensäure ganz allein bestimmen zu können.

Zu diesem Zwecke muss das entweichende kohlensaure Gas vollkommen ausgetrocknet werden. Dies geschieht in dem Fresenius-Will'schen Apparat durch Schwefelsäure, welche in dem einen der beiden Gläser enthalten ist. Ich habe jedoch gefunden, dass bei stürmischer Entwickelung und starker Erhitzung der Flüssigkeit oft sichtbare Wasserdämpfe aus dem Apparat entweichen, welche durch das einmalige Durchstreichen durch eine nicht sehr hohe Schicht Säure durchaus nicht entwässert waren.

Wägt man 2,97 Grm. Braunstein ab, so würden diese, wenn sie rein waren, 3,00 Grm. Kohlensäure entwickeln. 300 Centigramme würden also 100 Proc. vorstellen, es sind demnach die Zahl der Centigramme Kohlensäure, durch 3 dividirt, gleich den Procenten an reinem Hyperoxyd.

Sobald die erste Portion Braunstein von 2,97 Grm. abgewogen ist, werfe man sie aus dem Schiffchen (Fig. 125) in die Flasche des Apparats Fig. 126, und wäge sogleich eine neue ab, die man zur Wiederholung im Schiffchen selbst lässt oder auf Glanzpapier absetzt. Man gebe dann etwa 30 bis 40 CC. Wasser in die Flasche und giesse durch die mit Bimssteinstückchen gefüllte Röhre 4 bis 5 CC. concentrirte Schwefelsäure, wenn diese bereits mit Schwefelsäure getränkt sind. Es fliesst deshalb eine gleiche Menge Schwefelsäure in die Flasche ab, und die Bimssteinstücke sind vor jeder Operation mit unverdünnter Schwefelsäure getränkt. Wären etwa kohlensaure Erden in dem Braunstein enthalten, so werden diese durch die Schwefelsäure und die durch sie veranlasste Erwärmung zersetzt und die Kohlensäure ausgetrieben. Es ist dies ein wesentlicher Vorzug dieser Abänderung der Methode, dass sie den Fehler der kohlensauren Erden in jedem Falle und ohne besondere Prüfung beseitigt, während bei der reinen Fresenius-Will'schen Methode nur neutrales kleesaures Kali oder Natron zum Braunstein kommen,

Fig. 126.



Gewichtsanalyse von Braunstein.

die kohlensauren Erden also gar nicht bemerkt, und wenn sie nicht vorher entfernt werden, als Hyperoxyd in das Resultat eingehen. Man sauge nun die Flasche einmal leicht aus, für den Fall, dass sich Kohlensäure aus Erdsalzen entwickelt hätte. Zu diesem Zwecke ist eine Glasröhre durch den Stopfen angebracht, welche oben mit einem kleinen Stückchen einer vulcanisirten Kautschukröhre endigt, welches Röhrchen selbst mit einem Holzpflöckchen geschlossen wird. Dieser Schluss ist hermetisch und dem Wachspfropf bei weitem vorzuziehen. Diese Röhre reicht bis dicht über die Flüssigkeit oder auch hinein, wenn man will. Man entfernt den Holzpflock und saugt an der seitlich gebogenen Spitze des Austrocknungsrohrs. Man setzt das Holzpflöckchen wieder auf, und bringt den Apparat auf die Wage. Daneben stellt man ein kleines oben enger werdendes Becherchen von Messingblech oder ein Stück einer Glasröhre, an die man, wenn der Boden geschmolzen ist, auf einem Ziegelsteine einen flachen Boden anstösst. In dieses Becherchen kommt die nöthige Menge krystallisirter Kleesäure. Da 1 Atom Manganhyperoxyd (= 43,57) gerade 1 Atom krystallisirte Kleesäure (= 63) zersetzt, so würden die nahezu 3 Grm. Braunstein, wenn sie reines Hyperoxyd wären, 4,3 Grm. Kleesäure erfordern. Da die meisten Braunsteine nicht weit von 60 Proc. Manganhyperoxyd kommen, so wägt man einmal 4 Grm. Kleesäure ab, schüttet sie in das Becherchen und macht sich eine Marke daran, oder schneidet den Rand, wenn es von Messing ist, so weit ab, dass es von den 4 Grm. Kleesäure gefüllt wird. Man hat alsdann ein bequemes Maass einer in jedem Falle mehr als genügenden Menge Kleesäure, worauf es doch ankommt. Dieses mit Kleesäure gefüllte Becherchen setzt man neben den Apparat, Fig. 126, auf die Wage und tarirt genau ab. Alsdann nimmt man den Apparat herunter, öffnet ihn mit der linken Hand, wirft mit der rechten den Inhalt des Becherchens in die Flasche, verschliesst dieselbe sogleich mit dem Korke und bringt das Becherchen selbst mit einigen Resten Kleesäure, auf die Wage zurück.

Es beginnt nun sogleich eine lebhafte Gasentwickelung und die schwarze Farbe des Gemenges geht ins Braune über und wird zuletzt rein braun. Am Boden der Flasche sieht man, ob noch unzersetzte Braunsteinkörnchen vorhanden sind. Man erwärmt, wenn die freiwillige Entwickelung nachgelassen hat, den Apparat auf einer kleinen Spiritusflamme, wodurch sogleich wieder Gasentwickelung eingeleitet wird. Diese Erwärmung ist nicht zu versäumen, da bei der ersten Operation oft 4 bis 6 Proc. Braunstein unzersetzt bleiben. Man setzt die Erwärmung so lange fort, bis keine Gasentwickelung mehr stattfindet, was man sehr leicht von einem anfangenden Kochen unterscheiden kann. Damit bei dieser Operation der Kork keine Feuchtigkeit verliere, tränke man ihn vorher mit geschmolzenem gelben Wachse oder mit etwas Talg, was noch nebenbei den Vortheil hat, den Kork gegen die unvermeidliche Berührung mit Schwefelsäure zu schützen. Wenn die Zersetzung vollständig stattgefunden hat, was man an der ganz ruhigen Oberfläche der Flüssigkeit

und dem rothen Ansehen der Bodenfläche erkennt, so saugt man die Luft aus, indem man vorher den Holzpfropf entfernt hat. Es wird dadurch die Kohlensäure, die in dem Luftraume enthalten ist, entfernt. Ohne dieses Aussaugen macht man, je nach der Grösse des Apparats, einen Fehler von $^1/_2$ bis $^3/_4$ Proc. zu wenig. Man lässt nun den Apparat erkalten und bestimmt den Gewichtsverlust aufs Genaueste. Die erhaltene Zahl durch 3 dividirt und das Komma um 2 Stellen zur Rechten gesetzt, giebt unmittelbar den Procentgehalt an reinem Manganhyperoxyd.

Es ist dies, nach meiner Erfahrung, eine sehr einfache und sichere Form der Gewichtsanalyse des Braunsteins. Der Apparat ist sehr leicht und gerade stehend, die Absorption des Wassers durch die in den Bimssteinstücken enthaltene Schwefelsäure, welche vor jedem Versuche in denselben Zustand gesetzt wird, sehr vollständig. Chlorcalciumröhren allein genügen nicht, indem sie bei der Feuchtigkeit des heissen Gases leicht verwässern, und nur mühsam wieder in den früheren Zustand gebracht werden können. Die künstlichen, sehr leichten, aus einem Stücke geblasenen Glasapparate haben gar keinen praktischen Werth, weil man zwischen zwei Versuchen die entwässernde Schwefelsäure ausgiessen muss, um das untere Gefäss von dem übrigbleibenden Grand reinigen zu können. Dieses Ausgiessen der Schwefelsäure und Abputzen der Hälse ist eine so heillose Arbeit, dass man diese Apparate sehr bald wieder zur Seite legt. Wenn ein solcher Apparat wirklich förderlich soll angewendet werden können, so muss man 8 bis 10 Analysen mit demselben hintereinander machen können, ohne an ihm etwas Wesentliches, als das Reinigen, vornehmen zu müssen, und dies bedingt immer, dass die Entwickelungsflasche leicht von dem übrigen Zubehör getrennt werden könne.

Von den übrigen Gewichtsanalysen ist die von Fuchs vorgeschlagene mit metallischem Kupfer nur bei eisenfreien Braunsteinen anzuwenden, die äusserst selten vorkommen und immer eine Prüfung auf Eisenoxyd voraussetzen.

Die eben beschriebene Methode gehört auch noch nicht zu den schärfsten analytischen Operationen. Der Grund davon liegt in dem pulverigen Zustande des Braunsteins, wodurch seine vollständige Aufschliessung von der Feinheit der Vertheilung abhängt, und dann in dem hygroskopischen Zustande grosser Glasflächen, deren Einfluss schon bei der Bestimmung der Kohlensäure (S. 101) nachgewiesen wurde. Es ist gerade ein Vorzug der Maassanalyse, dass man von einer Menge solcher störender Nebenumstände, wie hygroskopische Flüssigkeit, Filterasche etc., ganz unabhängig wird.

1) Als maassanalytische Methode zur Braunsteinanalyse kann man jetzt die Austreibung des Chlors durch Salzsäure, Auffangen in Jodkalium, und Bestimmung des freien Jods mit zehntel-unterschwefligsaurem Natron als die vorzüglichste empfehlen, wie sie oben (S. 237) beschrieben wurde.

Der richtig getrocknete Braunstein wird zu 0,436 Grm. abgewogen

und mit starker Salzsäure in einem kleinen Kölbchen destillirt. Man schlägt von einer Jodkaliumlösung, die 33,2 Grm. im Litre enthält, so viele CC. vor, als man Procente Braunstein erwarten kann. Die Destillation ist in wenigen Minuten vollendet, und die Messung mit zehntel-unterschwefligsaurem Natron sehr scharf und auf einen Tropfen genau endigend. Diese Methode hat noch den Vorzug, dass sie gerade dieselbe Zersetzung veranlasst, die bei dem technischen Gebrauche des Braunsteins stattfindet, nämlich die Destillation mit Salzsäure und Chlorbildung. Alle Braunsteinarten lösen sich in der kochenden Salzsäure vollständig auf, während gewisse harte Sorten der Einwirkung der Kleesäure in verdünnten Lösungen hartnäckig widerstehen. Alle fremden Körper, die mit dem Braunstein vorkommen können, wie kohlensaure Erden, Eisenoxyd, stören nicht im Geringsten. Das Urmaass in dieser Analyse ist das Jod, dessen Aequivalent zum Chlor sehr genau feststeht.

Fig. 127.



Chlordestillation.

2) Durch Kleesäure.

Es dient dazu dieselbe Lösung der Kleesäure, welche in der Alkalimetrie angewendet wird, nämlich 1 Atom = 63 Grm. krystallisirte Kleesäure aufs Litre. Da sich Kleesäure und Manganhyperoxyd zu gleichen Atomen zersetzen, so stellt 1 CC. verbrauchte Normalkleesäure genau $^1/_{1000}$ Atom Manganhyperoxyd in Grammen dar. Auf 100 CC. Normalkleesäure, welche 6,3 Grm. enthalten, würde genau $^1/_{10}$ Atom Manganhyperoxyd = 4,357 Grm. kommen, und beide sich vollständig zersetzen. Wenn demnach die verbrauchten CC. Normalkleesäure direct Procente von MnO_2 vorstellen sollen, so muss man von der Braunsteinprobe 4,357 Grm. abwägen. Allein zu einer guten Analyse ist auch die Hälfte dieses Gewichtes oder 2,178 Grm. Braunstein hinreichend, und man hat dann

nur die verbrauchten CC. Normalkleesäure doppelt zu nehmen, um die Procente zu erhalten. Die Operation führt sich alsdann in der folgenden Art aus.

Man wägt genau 2,178 Grm. des getrockneten feingepulverten Braunsteins ab und bringt ihn in eine passende Kochflasche, lässt aus der Quetschhahnbürette ungefähr 30 CC. Normalkleesäure zufliessen, und giebt dann mit einer Pipette 4 bis 5 CC. concentrirte Schwefelsäure hinzu. Die Flasche bedeckt man lose mit einem Uhrglase oder Trichter und lässt das kohlensaure Gas feucht entweichen. Wenn die freiwillige Gasentwickelung bei öfterem Umschütteln nachlässt, bringt man sie durch Erwärmung wieder hervor und sieht, ob noch unzersetzter Braunstein am Boden liegt. In diesem Falle lässt man noch fernere 5 oder 10 CC. Normalkleesäure aus derselben Bürette hinzufliessen. Nimmt man von vorn herein sogleich 50 CC. Normalkleesäure, so hat man, da diese 100 Proc. vorstellen, in jedem Falle genug. Nur muss man dann bei schwachen Braunsteinsorten unnöthig viel Kleesäure mit dem Chamäleon zurückmessen. Wenn die Gasentwickelung in der Wärme nachgelassen hat, giesst man mit befettetem Rande die trübe Flüssigkeit in ein 300 CC. haltendes Glas ab, giebt auf den Rest noch 2 bis 3 CC. Normalkleesäure und etwas Schwefelsäure, und erwärmt wieder, wobei sich dann bei reinen Flüssigkeiten und grösserem Schwefelsäuregehalt noch einmal Gasentwickelung einstellt, welche in der ganzen Masse nicht mehr zu erregen war. In dieser Art wird der Braunstein vollständig aufgeschlossen. Die Kleesäure hat vor anderen Reductionsmitteln, wie Eisenvitriol, Zinnchlorür, den wesentlichen Vorzug, dass ihr Zersetzungsproduct gasförmig ist, wodurch es möglich wird, an dem Aufsteigen der Blasen die letzten Spuren der Entwickelung und die Vollendung der Aufschliessung zu erkennen. Sie hat aber auch noch den grossen Vortheil, dass sie gegen atmosphärischen Sauerstoff nicht empfindlich ist, wie das Eisen- und Zinnsalz, und dass fortgesetzte Erwärmung und längeres Stehen an der Luft die Resultate nicht ändert, was bei jenen wohl der Fall ist. Man kann eine angefangene Arbeit beliebig lange stehen lassen und mit demselben Resultate zuletzt beendigen.

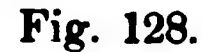


Fig. 128.



Schwefelsäureflasche.

Wenn der Braunstein ganz aufgeschlossen ist, spült man ihn mit Wasser in die 300 CC. Flasche, füllt diese bis an den Strich an und schüttelt tüchtig um. Es hängt nun davon ab, ob die Flüssigkeit braunroth oder nur weiss getrübt ist, ob man sogleich die unzersetzte Kleesäure abtitriren oder vorerst filtriren muss. Schlechte Braunsteinsorten scheiden eine grosse Menge Eisenocker ab, welcher sich schwer absetzt. In diesem Falle nimmt man eine Filtration vor. Da man von dem Filtrat nur 100 oder 200 CC. braucht, so wird nicht alles filtrirt, auch nicht ausgewaschen, sondern die trübe Flüssigkeit ohne Weiteres auf ein gutes Sternfilter vom besten Papiere gebracht. Aus dem Filtrat nimmt man 100 CC. mit einer Pipette heraus oder misst sie in einem 100 CC. Gläschen ab, wenn die Flüssigkeit bei guten Sorten nur weisslich getrübt erscheint, ohne Filtration, giesst sie dann in eine geräumige Flasche, giebt, ohne zu messen, noch etwa die doppelte Menge Wasser und noch etwas Salzsäure oder Schwefelsäure hinzu, und fügt nun aus der bis 0 gefüllten Gay-Lussac'schen Bürette das Chamäleon hinzu. Um hierbei gut beobachten zu können, kommt es auf einige nicht zu vernachlässigende Cautelen an.

Wenn eine manganoxydulhaltige Flüssigkeit, wie die vorliegende, mit Chamäleon, welches immer alkalisch ist, versetzt wird, so entsteht bald ein brauner Niederschlag oder eine Trübung, welche jede genaue Beobachtung der Farbe verhindert. Dies kann nur durch eine bedeutende Verdünnung und einen starken Säuregehalt (Schwefel- oder Salzsäure) verhindert werden. Die Verdünnung und Ansäuerung ist erst dann genügend, wenn die ersten Tropfen der Chamäleonflüssigkeit die Flüssigkeit rein rosenroth färben. Es ist zu bemerken, dass ein zu starker Gehalt von Salzsäure und bedeutende Erwärmung der Flüssigkeit zu Chlorentwickelung Veranlassung geben kann, was natürlich zu vermeiden ist. Da das Chamäleon von seiner Bereitung her Chlorkalium enthält, so schützt auch die Anwendung von reiner Schwefelsäure nicht gegen die Wirkung der Salzsäure. Man wird deshalb immer auch die Nase zu Hülfe nehmen und die Operation nur dann für gut halten, wenn keine Spur Chlor bemerkt worden ist, was übrigens sehr leicht zu treffen ist. Die ersten Tropfen Chamäleon färben die Flüssigkeit lebhaft roth, und diese Farbe bleibt eine zeitlang stehen. Sobald sie aber verschwindet, giebt man gleich Chamäleon nach, und nun nimmt das Verschwinden der Farbe an Schnelligkeit so zu, dass man fast beständig unter fortwährendem Umschütteln zutröpfeln kann. Die anfänglich rein rosenrothe Färbung der Flüssigkeit geht bei concentrirten Flüssigkeiten anfänglich durch braunroth in braun, dann in gelbbraun, dann in gelb und endlich ins Farblose über. Gegen Ende, wo die Farbe aus rosenroth unmittelbar ins Farblose geht, giebt man das Chamäleon nur tropfenweise zu, wenn die vorherige Farbe bereits verschwunden ist. Auf einmal aber verschwindet die Farbe nicht mehr, und ein leicht rosenrother Stich bleibt fest stehen. Hat er in dieser Periode der Operation nur eine halbe Minute gestanden,

so ist die Arbeit als vollendet anzusehen, selbst wenn dieser Stich nach längerer Zeit verschwindet. Man notirt die verbrauchten CC. Chamäleon, und kann nun mit noch 100 CC. der Flüssigkeit dieselbe Bestimmung wiederholen. Sie stimmt damit immer auf $^1/_{10}$ CC., wenn nicht überstürzt worden ist. Die ganze Menge der Flüssigkeit (= 300 CC.) würde das Dreifache der zu 100 CC. verbrauchten Chamäleonmenge erfordert haben. Das Chamäleon selbst ist aber vorher auf die Normalkleesäure titrirt.

Will man sich die Mühe geben, die Chamäleonflüssigkeit so zu stellen, dass sie gerade ein Multiplum der Normalkleesäure ist, z. B. das Fünffache oder Zehnfache im Volum, so hat man die verbrauchten CC. Chamäleon nur mit 5 oder 10 zu dividiren.

Man reducirt nun die verbrauchten CC. Chamäleon auf Normalkleesäure, zieht diese von der angewendeten Menge, die man erst jetzt ablesen kann, ab, und multiplicirt den Rest mit 2, wodurch man den Gehalt des Braunsteins an Manganhyperoxyd in Procenten erhält.

Dies Verfahren giebt sehr übereinstimmende Resultate. Die einzige Fehlerquelle, wenn man richtig getheilte Gefässe und Büretten hat, läge in der Unreinheit der Kleesäure. Vergleicht man, mit demselben Braunstein arbeitend, diese Methode mit der Fresenius-Will'schen, so kommen oft Differenzen von 1 bis $1^1/_2$ Proc. positiver und negativer Natur heraus. Diese finden darin ihre Erklärung, dass bei der Wägungsanalyse die Aufschliessung in einer Operation stattfinden muss, weil man keine neue Kleesäure hinzubringen kann; bei der Maassanalyse kann man vollständiger aufschliessen. In diesem Falle giebt die Maassanalyse einen Ueberschuss.

Hat man bei der Gewichtsanalyse, um die Aufschliessung zu befördern, lange Zeit erhitzt, dass vielleicht Wasser entwichen oder der Kork ausgetrocknet ist, oder hat man zu warm ausgewogen, so giebt die Gewichtsanalyse einen kleinen Ueberschuss. Was für die Maassanalyse spricht, ist der Umstand, dass sie bei gutem Aufschliessen bei verschiedenen Operationen mit sich selbst übereinstimmende Resultate giebt, dass sie von dem Einflusse eines Verlustes an Wasser oder zu heissem Auswägen ganz unabhängig ist.

Beispiel. Titre: 1 CC. Chamäleon = 0,1846 CC. Normalkleesäure.

Von einem sehr schönen strahligen Pyrolusit wurden zweimal, dicht hintereinander, 2,178 Grm. abgewogen.

Die erste Portion erhielt 50 CC. Normalkleesäure und eine genügende Menge Schwefelsäure. Nach der Aufschliessung war die Flüssigkeit weisslich trübe. Sie bedurfte keiner Filtration. Sie wurde zu 300 CC. verdünnt, und $^1/_3$ davon oder 100 CC. abgemessen. Sie erhielten 5,8 CC. Chamäleon; das zweite Drittel erhielt 5,7 CC.; das Mittel 5,75 CC. Diese dreimal genommen geben 17,25 CC. Chamäleon im Ganzen. Nach dem obigen Titre des Chamäleons stellen diese 17,25 CC. Chamäleon

3,184 CC. Normalkleesäure vor. Diese von 50 abgezogen, lassen 46,816 CC.; und diese zweimal genommen, geben 93,6 Proc. MnO_2.

Die zweite Portion wurde in dem Apparate Fig. 126 (S. 495) nach der oben beschriebenen Methode zersetzt, und der Gewichtsverlust zu 2,046 Grm. bestimmt.

Da 44 Kohlensäure = 43,57 Manganhyperoxyd sind, so stellen die 2,046 Grm. CO_2 2,026 Grm. MnO_2 vor, und da diese in 2,178 Grm. enthalten waren, so sind sie $\frac{2,026 : 100}{2,178} = 93$ Proc. Differenz gegen die Maassanalyse = 0,6 Proc.

3) Durch Eisenoxydul.

Ein sehr gebräuchliches Reductionsmittel des Braunsteins in saurer Lösung ist das Eisen im Zustande von Oxydul. Indem der Braunstein mit der zugesetzten Salzsäure Chlor bildet, wird das Eisenoxydul durch dieses in Oxyd oder, was dasselbe bedeutet, in Chlorid verwandelt. Der Ueberschuss des Eisenoxyduls wird mit Chamäleon gemessen. So lange Eisenoxydul vorhanden ist, wird nicht die kleinste Menge Chlor in Freiheit gesetzt. Die Digestion geschieht meistens in lufthaltigen Gefässen und bei dieser Gelegenheit oxydirt sich ein Theil Eisen. Wenn auch das Eisen in stark saurer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nicht so leicht Sauerstoff aufnimmt, so geschieht dies dennoch bei höherer Temperatur sehr rasch. Ich habe oft bemerkt, dass heisse, eben bereitete und ganz farblose Eisenlösungen beim Wegnehmen des Kautschukventils nach wenigen Secunden eine gelbe Farbe zeigten. Das Eisen wird in vier verschiedenen Formen angewendet, um ein bestimmtes Gewicht Oxydul zu erhalten: 1) man löst eine gewogene Menge Eisendraht eben vor dem Versuche auf; 2) man wägt eine bestimmte Menge reinen Eisenvitriol ab; 3) man misst eine bestimmte Menge einer vorhandenen titrirten Eisenvitriollösung ab; 4) man wägt eine bestimmte Menge Eisendoppelsalz ab.

Die erste Methode wird von Levol angewendet. Das Auflösen einer grösseren Menge Eisendraht von 1 bis 2 Grammen ist eine langweilige Arbeit, welche oft eine Viertelstunde Zeit wegnimmt, und da sie vor jeder Analyse wiederholt werden muss, so entsteht dadurch ein Zeitverlust, der sich bei vielen Analysen addirt. Derselbe wird bei Anwendung der Kleesäure ganz vermieden. Während man zu jeder einzelnen Analyse den Eisendraht abwägen und lösen muss, ist bei der Kleesäure eine einzige Wägung und Lösung für 100 Analysen hinreichend.

Das Abwägen von Eisenvitriol ist bei Weitem leichter. Bei vielen Analysen von Eisenvitriol habe ich immer etwas zu wenig gegen das Atomgewicht erhalten. Ich schreibe dies der zwischen den Krystallplatten vorhandenen Mutterlauge zu. Ein ganz trockener säurefreier Eisenvitriol oxydirt sich leider zu leicht und wird in den Gefässen gelb, zuweilen sehr bald, dann auch wieder erst nach längerer Zeit. Ein säurehaltiger, also feuchter Eisenvitriol ist unbrauchbar, weil er zu wenig

Oxydul enthält. Da die Analyse eine Restanalyse ist, so erscheint das, was dem Eisenvitriol fehlt, als Ueberschuss von Braunstein. Je weniger Eisen als Oxydul übrig bleibt, desto stärker hätte der Braunstein gewesen sein müssen.

Hält man endlich eine Lösung von Eisenvitriol vorräthig, so muss man nach jeder längeren Unterbrechung sowohl diese Lösung durch Chamäleon, als auch das Chamäleon durch metallisches Eisen oder Eisendoppelsalz titriren.

Ihre einfachste Form hat die Braunsteinanalyse durch die Anwendung des schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniaks oder des sogenannten Eisendoppelsalzes erhalten.

2 Atom dieses Salzes oder 392 Theile werden von 1 Atom Manganhyperoxyd oder 43,57 Theilen vollständig oxydirt; folglich kommen:

39,2 Theile auf 4,357 Theile Manganhyperoxyd
19,6 „ „ 2,178 „ „

Es zersetzt also 1 Grm. MnO_2 fast genau 9 Grm. des Eisendoppelsalzes, oder 1,111 Grm. MnO_2 zersetzen 10 Grm. Doppelsalz. Man wäge deshalb 1,111 Grm. Braunstein ab, und füge, wenn man den Braunstein unter 70 Procent schätzt, 7 Grm., wenn man ihn höher schätzt, 8 oder 9 Grm. Doppelsalz zu. In jedem Falle werden 10 Grm. ausreichen; da es aber unzweckmässig ist, weit über den wahren Gehalt zu gehen, weil man sonst zu viel Chamäleon rückwärts gebrauchen würde, so hält man sich in praktischen Fällen an einer auf Erfahrung gestützten Beurtheilung. Der Braunstein wird unter Zusatz von starker Salzsäure mit dem Eisendoppelsalze zersetzt und der Rest des Eisenoxyduls mit Chamäleon bestimmt.

Die Analyse selbst wird in folgender Art vorgenommen:

Man wäge sich das Eisendoppelsalz in Mengen von 7 oder 8 Grm. genau ab und fülle dieselben in Glasröhren von der Dicke der gewöhnlichen Probirröhren. Hat man einmal das Schiffchen (Fig. 129) tarirt, so ist es zweckmässig, sich eine grössere Anzahl solcher Röhren zu füllen. Das Eisensalz darf keinen Staub oder Mulm enthalten, sondern muss aus ziemlich gleich dicken abgesiebten Stücken bestehen, damit nichts in der Glasröhre hängen bleibe. Die Röhren sind mit dem Gewichte des Inhaltes bezeichnet und gut verkorkt.

Fig. 129.



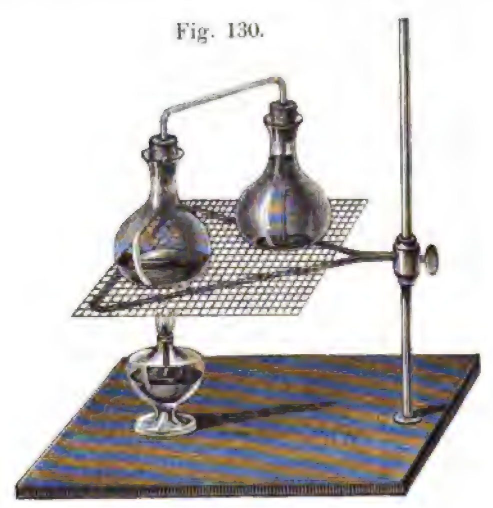
$\frac{1}{2}$

Wägeschiffchen.

Die Zersetzung des Braunsteins geschieht in dem umstehend gezeichneten Apparate (Fig. 130). Zwei kleine Kochflaschen mit ziemlich weitem Halse sind durch eine doppelt gebogene Glasröhre in Verbindung. Die-

selbe sitzt luftdicht mit einem Korke auf der Zersetzungsflasche (zur Linken), dagegen lose oder auch ohne Kork in der mit Wasser gefüllten Flasche zur Rechten. Das lange, unten etwas verengte, Ende der Glasröhre geht bis auf den Boden dieser Flasche. Das Wasser hat den Zweck, durch Zurücksteigen in die erste Flasche die heisse Flüssigkeit in dieser zu verdünnen und abzukühlen und den Zutritt der Luft abzuhalten.

Fig. 130.



Braunsteinanalyse.

Man bringt die abgewogenen 1,111 Grm. Braunstein in die Zersetzungsflasche, entleert eine der mit dem Eisendoppelsalze gefüllten Röhren vollständig dazu und giesst sogleich rohe rauchende Salzsäure hinzu, in jedem Falle einen bedeutenden Ueberschuss. Um die in der Zersetzungsflasche enthaltene Luft zu vertreiben, werfe man einige erbsengrosse feste Stücke von doppelt kohlensaurem Natron hinzu und setze die Glasröhre fest ein. Es findet eine stürmische, aber kurz dauernde Kohlensäureentwickelung statt, welche allen Sauerstoff aus der Flasche austreibt. Die anzuwendende rohe Salzsäure muss vorher geprüft sein, dass sie weder oxydirende noch reducirende Wirkung ausübe, d. h. weder Chlor noch schweflige Säure enthalte. Das Erste findet man, wenn man sie im verdünnten Zustande mit Stärkelösung und Jodkalium mischt, welche sie nicht blau färben darf; reducirende Wirkung erkennt man daran, dass die verdünnte Säure eine Chamäleonlösung entfärbt. Dies darf in keinem Falle stattfinden, mag nun diese Wirkung von schwefliger Säure, Eisenoxydul oder sonst was herrühren. Nachdem die Kohlensäuregas-Entwickelung nachgelassen hat, setzt man den Apparat, nach Anleitung der Zeichnung in Fig. 130, auf einem Drahtnetze einer Flamme aus, bis der Inhalt der Zersetzungsflasche vollkommen kocht und lässt ihn einige Augenblicke kochen. Man erkennt das eigentliche Kochen an dem knatternden Geräusche der Dampfblasen in dem vorgelegten Wasser. Man entfernt die Flamme, wenn man sich überzeugt hat, dass der Braunstein vollkommen aufgeschlossen ist, was man an der weissen Farbe des Bodensatzes erkennt. Das vorgeschlagene Wasser wird nun bald durch den Luftdruck in die erste Flasche übergetrieben und man kann diese bequem abkühlen lassen, ohne Oxydation zu befürchten. Nachdem sich der Inhalt

etwas abgekühlt hat, was man auch durch Einsetzen in kaltes Wasser beschleunigen kann, spült man denselben von beiden Flaschen in eine grosse Mischflasche, welche schon Wasser enthält, aus, und bestimmt den Rest des Eisenoxyduls mit Chamäleonlösung. Den Titre des Chamäleons nimmt man mit 1 Grm. Eisendoppelsalz, welches man ebenfalls in diesen Mengen abgewogen, in kleinen Glasröhren oder Papiercapseln vorräthig halten kann.

Gesetzt, 1 Grm. Salz erfordere M CC. Chamäleon, man habe den Braunstein unter 70 Proc. geschätzt und also 7 Grm. Doppelsalz genommen und rückwärts im Ganzen p CC. Chamäleon verbraucht, so findet die Proportion statt:

$$10\ M : 100 = 7\ M - p : x;$$

$$\text{also } x = \frac{10\ (7\ M - p)}{M}$$

An die Stelle der Zahl 7 treten natürlich die angewendeten Grammen des Eisensalzes.

Beispiel: 1,111 Grm. Braunstein erhielt 7 Grm. Eisensalz, und rückwärts wurden 18 CC. Chamäleon verbraucht.

Titre: 1 Grm. Eisensalz = 21,4 CC. Chamäleon.

18 CC. Chamäleon sind nach dem Titre = 0,841 Grm. Eisendoppelsalz; diese von den angewendeten 7 Grm. abgezogen, lassen 6,159 Grm. = 61,59 Proc., oder nach der Formel:

$$x = \frac{10\ (7\ .\ 21{,}4 - 18)}{21{,}4} = \frac{10\ .\ 131{,}8}{21{,}4} = \frac{1318}{21{,}4} = 61{,}59 \text{ Proc.}$$

Diese Analyse hat vor der Kleesäureanalyse den Vorzug, dass man mit starker Salzsäure arbeiten kann, welche den Braunstein vollständig aufschliesst, während bei der Kleesäureanalyse ein eisenoxydhaltiger Thon ungelöst bleibt, welcher häufig eine Filtration nöthig macht. Der mit starker Salzsäure zersetzte Braunstein erlaubt bei bedeutender Verdünnung eine directe Bestimmung des überschüssigen Oxyduls durch Chamäleon ohne Filtration. Die Bestimmung des Eisenoxyduls geht viel rascher, als die der Kleesäure, namentlich ist das Titrestellen des Chamäleons mit dem Eisendoppelsalz eine Arbeit weniger Minuten, während sie bei Kleesäure längere Zeit in Anspruch nimmt. Die Nachtheile, welche Eisenoxydulsalze gegen die Kleesäure wegen ihres unsicheren Gehaltes und ihrer Oxydirbarkeit hatten, sind durch die Einführung des schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniaks und des kleinen sehr einfachen Apparates vollkommen beseitigt.

Bei der Analyse durch Eisen kann man auch das doppelt chromsaure Kali als Grundlage der Messung annehmen, indem man das Eisendoppelsalz nur als Zwischenkörper der Messung gebraucht.

Hat man zehntel-chromsaures Kali mit 4,92 Grm. im Litre, so ist jedes CC. = 0,004357 Grm. MnO_2. Wendet man 0,436 Grm. Braunstein an, so sind die CC. doppelt chromsaures Kali Procente an MnO_2.

Bei der Unveränderlichkeit der chromsauren Kalilösung und des festen Eisendoppelsalzes kann man den Titre von einer grossen Menge des Eisendoppelsalzes ein- für allemal nehmen. Man wäge davon 1 Grm. ab, setze Schwefelsäure zu und dann zehntel-chromsaures Kali, bis ein Tropfen Kaliumeisencyanid damit keine blaue Färbung mehr erzeugt. Daraus berechnet man wie viel Eisensalz für 100 CC. Chromlösung nöthig wären. Nun wäge man die berechnete Menge ab, und prüfe ob sie genau 100 CC. Chromlösung erfordere, und nach diesem Resultate corrigire man das Gewicht des Eisendoppelsalzes:

Z. B. 1) 1 Grm. Eisendoppelsalz waren $= 24{,}8$ CC. $\frac{1}{10}$ Cr

2) 1 „ „ „ $= 24{,}8$ „

3) 2 „ „ „ $= 49{,}65$ „

Darnach würden $\frac{100}{24{,}8} = 4{,}032$ Grm. Eisendoppelsalz $=$ 100 CC. Chromlösung $=$ 100 Proc. MnO_2 sein.

Der Braunstein wird zu 0,436 Grm. abgewogen, dazu 4,032 Grm. Eisendoppelsalz gesetzt, dies Gemenge in dem Apparate (Fig. 130 S. 504) zersetzt und dann die Flüssigkeit mit Chromlösung ausgemessen. Die verbrauchten CC. von 100 abgezogen lassen die Procente MnO_2 übrig.

Z. B. 0,436 Grm. Braunstein mit 4,032 Grm. Eisensalz gekocht erforderten 21,7 CC. Chromlösung, es sind also $100 - 21{,}7 = 78{,}3$ Proc. Manganhyperoxyd darin enthalten. Da sehr viele Braunsteine unter 70 Proc. enthalten, so kann man auch für 70 Proc. 2,822 Grm. Eisensalz anwenden, und dann die CC. Chromlösung von 70 abziehen. Eine überstürzte Analyse kann man mit einer sauren Eisenlösung, die 3,92 Grm. des Doppelsalzes im Litre enthält, wieder in Ordnung bringen, da diese Flüssigkeit die Zehntel-Chromlösung zu gleichem Volum zersetzt.

Wenn die vorhandene Wage für die kleine Menge des Braunsteins zu wenig empfindlich scheint, so kann man für die doppelte Menge

0,872 Grm. Braunstein und 5,645 Grm. Eisensalz,

oder für die dreifache Menge

1,308 Grm. Braunstein und 8,467 Grm. Eisensalz

abwägen, beide auf 70 Proc. berechnet.

Im ersten Falle theilt man die Flüssigkeit in 2, im letzten in 3 Theile, misst einen mit Chromlösung aus, und zieht die CC. von 70 ab.

Wenn es möglich wäre, chemisch reines wasserleeres Manganhyperoxyd darzustellen, so würde dieser Körper der sicherste Ausgangspunkt der Braunsteinanalyse sein.

Allein einen solchen Körper kann man bis jetzt nicht mit Zuverlässigkeit darstellen. Darauf hingerichtete Versuche geben kein genügendes Resultat.

Reines Manganchlorür mit unterchlorigsaurem Natron bis zur Bil-

dung von Uebermangansäure behandelt giebt ein schwarzes Pulver, welches allgemein als Manganhyperoxyd angesehen wird.

1,111 Grm. davon bis 120° C. erhitzt, wurden mit 10,5 Grm. Eisendoppelsalz behandelt, und auf den Rest noch so viel Chamäleon verbraucht, dass dieses = 2,564 Grm. Eisensalz war. Der Gehalt an MnO_2 ist also nur 10,5 — 2,564 = 7,936 Grm. Eisensalz = 79,36 Proc. MnO_2.

Es ist demnach dies Pulver nur ein Hydrat des Hyperoxydes, welches jedoch mit keinem der bekannten stimmt. Es wurde deshalb mit unterchlorigsaurem Natron ein neues Präparat dargestellt. Von diesem wurden 7,81 Grm. lufttrocken abgewogen und dann ferner erhitzt. Dies Pulver verlor bei

180° C.	0,116 Grm.
240	0,160
300	0,240
Durch ferneres Erhitzen, wozu das Thermometer nicht mehr anzuwenden war	0,260
	0,340
	0,410
	0,460
	0,470
	0,470 = 6,017 Proc. Wasser.

Dies Präparat war also das von Rammelsberg beschriebene drittelgewässerte Manganhyperoxyd ($3MnO_2 + HO$), welches 6,38 bis 6,24 Proc. enthält. Von diesem Pulver wurde 1 Grm. mit 20 CC. Normalkleesäure und Schwefelsäure zersetzt und nachher dagegen 15,8 CC. Chamäleon gebraucht (Titre 85 CC. Chamäleon = 10 CC. Normalkleesäure). Obige 15,8 CC. Chamäleon sind also $= \frac{15,8 \cdot 10}{85} = 1,858$ CC. Normalkleesäure und diese von 20 CC. abgezogen, lassen 18,142 CC. Normalkleesäure.

Eine Wiederholung desselben Versuches gab 18,177 CC. Normalkleesäure, im Mittel 18,159 CC. Diese mit 0,008 multiplicirt gaben 0,145272 Grm. = 14,527 Proc. freien Sauerstoff.

$^1/_2$ Grm. des Hyperoxydes mit Salzsäure zur Trockne gebracht, in destillirtem Wasser gelöst, zu 250 CC. verdünnt und davon 50 CC. mit Zehntel-Silberlösung gemessen, erforderten 23,8 CC. Zehntel-Silberlösung, im Ganzen also fünfmal soviel oder 119 CC., und diese mit 0,002757 multiplicirt gaben 0,328 Grm. Manganmetall, also in einem ganzen Gramme Hyperoxyd 0,656 Grm. = 65,6 Proc. Manganmetall. Diese 65,6 Proc. Manganmetall nehmen zu Manganoxydul 19 Proc. Sauerstoff auf. Das Pulver bestand also aus Manganmetall 65,6

zu Oxydul gebundenem Sauerstoff	19
freiem Sauerstoff	14,527
Zusammen	99,127

statt 100 Proc.

Demnach bleibt es noch geboten, andere Körper, deren Atomgewicht zu dem des Mangans festgestellt ist, als Ausgangspunkt der Braunsteinanalyse anzuwenden.

Um zu bestimmen, ob ein Hyperoxyd gleiche Mengen freien und gebundenen Sauerstoffs enthält, darf das Atomgewicht des Metalles eigentlich gar nicht mitspielen; dazu giebt es ein sehr schönes Mittel, wobei das Hyperoxyd weder absolut trocken noch überhaupt gewogen zu werden braucht.

Wenn man ein Hyperoxyd von der Formel RO_2 mit Salzsäure destillirt, so geht 1 Atom Chlor über und 1 Atom bleibt bei dem Metalle zurück.

Man leite das übergehende Chlor in Jodkalium und messe das ausgeschiedene Jod mit zehntel-unterschwefligsaurem Natron.

Das Pflegma im Kölbchen giesst man in eine Porzellanschale aus, verdampft zur Trockne und bestimmt das Chlor mit Zehntel-Silberlösung und chromsaurem Kali. Beide Mengen Flüssigkeiten müssen einander vollkommen gleich sein. In jedem Falle geben sie genau das Verhältniss des freien und gebundenen Sauerstoffs an.

Schliesslich folge hier mein Verfahren*), die einzelnen Oxydationsstufen des Mangans im Braunstein quantitativ zu bestimmen.

Die verschiedenen Braunsteinsorten sind Gemenge von
Manganoxyd $Mn_2O_3 = 79,14$
und Manganhyperoxyd $MnO_2 = 43,57$.

In den oben beschriebenen Methoden der Braunsteinanalyse wird die ganze Menge des freien Sauerstoffs als Manganhyperoxyd berechnet. Aus obigen Zahlen ist einleuchtend, dass 79,14 Theile Manganoxyd genau eben so viel Chlor entwickeln, als 43,57 Theile Manganhyperoxyd, dagegen bleiben im Rückstand bei Manganoxyd 2 Atome Chlor zu Manganchlorür verbunden, und bei Manganhyperoxyd nur 1 Atom, und nennen wir dieses Chlor die verlorene Salzsäure, so ist wieder einleuchtend, dass man bei Mn_2O_3 doppelt so viel Salzsäure verliert, als bei MnO_2, auf eine gleiche Menge entwickelten und benutzten Chlors. Aus diesem Grunde ist es von Interesse, die Natur des Braunsteins genauer zu kennen.

Man wird die relativen Mengen beider Oxydationsstufen bestimmen können, wenn man einmal den freien Sauerstoff und ein andermal das in dem Braunstein enthaltene Manganoxydul bestimmt. Allein diese Bestimmung ist auf dem gewöhnlichen Wege, wegen der Scheidung von Eisenoxyd, Kalk und der verschiedenen Fällungs-, Auswaschungs- und Glühungsoperationen eine sehr weitläufige. Wir gelangen auf einem leichten Wege zu diesem Ziele, wenn wir zu beiden Bestimmungen die-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 117, S. 382.

selbe Methode anwenden können. Wir wählen beispielsweise die gewöhnlich übliche von Fresenius und Will, nach welcher der Verlust an Kohlensäure direct auf der Wage bestimmt wird. Man wäge gleiche Theile desselben Braunsteins ab und bestimme den Kohlensäureverlust bei Hinzufügen von Kleesäure einmal direct an dem unveränderten Braunstein, und einmal, nachdem die zweite Portion durch lebhaftes Weissglühen in die Oxydationsstufe $Mn_3 O_4$ übergeführt worden ist.

Die aus dem unveränderten Braunsteine entwichene Kohlensäure heisse *A*,
und die aus dem weissgeglühten *B*.

Die hieraus abzuleitenden Grössen sind:

1. der freie Sauerstoff p,
2. der Manganoxydulgehalt m.

Wenn aus der Wechselwirkung von Kleesäure und Manganoxyden Kohlensäure entweicht, so beträgt der freie Sauerstoff $\frac{8}{44}$ oder $\frac{2}{11}$ des Gewichtes der Kohlensäure. Denn in der Kleesäure sind bereits 3 Atome Sauerstoff vorhanden und das vierte Atom Sauerstoff (8) auf 2 Atome Kohlensäure (44) rührt vom Manganoxyd her.

Es ist demnach der freie Sauerstoff $p = \frac{2}{11} A$. (1)

Glüht man jedes höhere Manganoxyd allein oder mit Eisenoxyd, so bleibt die Verbindung $Mn_3 O_4$ übrig. Hier kommen 3 At. Manganoxydul $Mn_3 O_3$ (106,71) auf 2 At. Kohlensäure (44), die aus dem vierten Atom Sauerstoff des Oxydoxyduls entstehen. Es ist also

$$44 : 106,71 = B : \text{Manganoxydul},$$

woraus

$$\text{Manganoxydul} = B \frac{106,71}{44} \text{ oder } m = 2,4272\, B. \qquad (2)$$

Enthalte nun der zu untersuchende Braunstein x Theile MnO_2 und y $Mn_2 O_3$, so ist die erste Gleichung

$$x + y = m + p. \qquad (I)$$

Das Manganhyperoxyd enthält $\frac{8}{43,57} = 0,1836$ freien Sauerstoff, also x Hyperoxyd enthalten $0,1836 \cdot x$ freien Sauerstoff. Das Oxyd $Mn_2 O_3$ enthält $\frac{8}{79,14} = 0,101$ freien Sauerstoff, also y $Mn_2 O_3$ $0,101 \cdot y$ freien Sauerstoff. Die ganze Menge des freien Sauerstoffs ist aber schon oben unter (1) als p bestimmt worden, und es wird die zweite Gleichung

$$0,1836\, x + 0,101\, y = p. \qquad (II)$$

Stellt man y aus I und II einander gleich, so ist

$$m + p - x = \frac{p - 0,1832\,x}{0,101},$$

$$0,101\,(m + p) - 0,101\,x = p - 0,1832\,x,$$

$$0,0822\,x = p - 0,101\,(m + p),$$

$$\text{endlich } x = \frac{p - 0,101\,(m + p)}{0,0822},$$

und sobald x bestimmt ist, findet sich y aus $I = m + p - x$.

Wir lassen hier eine wirklich ausgeführte Analyse folgen:

Von einem ordinairen Braunstein von der Lahn wurden jedesmal 2 Grm. genau abgewogen und die eine Portion weissgeglüht. Aus der ersten Portion entwichen in dem bekannten Apparate von Fresenius und Will

1,135 Grm. CO_2, also $A = 1,135$ Grm.
und aus dem weissgeglühten $B = 0,430$ „ .

$$\text{Daraus ist nun } p = \frac{2}{11} \,.\, 1,135; \quad p = 0,2068$$

$$\text{und } m = 0,430 \,.\, 2,4272 \text{ oder } \quad m = 1,0437$$

$$\text{also } m + p = 1,2505.$$

Substituiren wir die Werthe von m und p in die Gleichung für x, so ist

$$x = \frac{0,2068 - 0,101\,(1,2505)}{0,0822}$$

$$= \frac{0,2068 - 0,1263}{0,0822}$$

$$= \frac{0,0805}{0,0822} = 0,9793 \text{ Grm. } MnO_2$$

$$\text{und } y = 1,2505 - 0,9793 = 0,2712 \text{ Grm. } Mn_2O_3,$$

und da beide Mengen in 2 Grm. Braunstein enthalten waren, so berechnet sich der Procentgehalt zu

48,96 Proc. MnO_2,
13,56 „ Mn_2O_3.

Wir hätten nun noch die Uebereinstimmung dieser Resultate mit der gewöhnlichen Analyse nachzuweisen.

Die Kohlensäurebestimmung aus 2 Grm. unveränderten Braunsteins ergab oben 1,135 Grm. CO_2. Nach dem Ansatze $44 : 43,57 = 1,135 : x$ stellen die 1,135 Grm. CO_2 1,126 Grm. MnO_2 vor, und da diese in 2 Grm. Substanz enthalten waren, so würden sie 56,3 Proc. Manganhyperoxyd ergeben, und diese Zahl wäre das gewöhnliche, im Braunsteinhandel abgegebene Attest.

Wir fanden aber 48,96 Proc. MnO_2
und 13,56 „ Mn_2O_3.

Nun ist aber der relative Werth des Oxydes Mn_2O_3 und des Hyper-

oxydes MnO_2 wie deren Atomgewichte 79,14 : 43,57, und darnach werden die gefundenen

$$13{,}56 \text{ Proc. } Mn_2O_3 = \frac{43{,}57 \cdot 13{,}56}{79{,}14} = 7{,}465 \text{ Proc. } MnO_2$$

sein.

Fügen wir diese	7,465 Proc. zu den gefundenen
	48,960 Proc., so erhalten wir
im Ganzen	56,425 Proc. MnO_2, für welche wir
direct	56,300 Proc. MnO_2 gefunden hatten,

also mit sehr befriedigender Uebereinstimmung.

Statt der Kohlensäurebestimmungsmethode kann man auch jede gute titrimetrische Methode anwenden: z. B. den Braunstein mit starker Salzsäure kochen und das entwickelte Chlorgas mit Jodkaliumlösung auffangen und mit zehntelunterschwefligsaurem Natron bestimmen. Unter Anwendung dieser Methoden wäre

1 CC. Zehntellösung = 0,0008 Grm. freier Sauerstoff,
= 0,010671 „ Manganoxydul.

H a r n.

§. 183.

Die meisten der quantitativen Bestimmung fähigen Bestandtheile des Harns können maassanalytisch bestimmt werden. Es giebt Fälle, wo man nur einen Bestandtheil zu bestimmen wünscht (das Kochsalz bei Nervenfiebern), meistens werden die drei Bestandtheile: Kochsalz, Harnstoff und Phosphorsäure bestimmt. In einzelnen Fällen werden noch einige andere Bestandtheile bestimmt. Die Menge des gelassenen Harns wird ausschliesslich nur nach Volum gemessen, indem man sich dazu graduirter Cylinder bedient, die nöthigenfalls mehrmals ausgeleert werden. Aus diesem Grunde werden die Bestandtheile auch nur auf Volum reducirt, weil man den Vortheil hat, die einzelnen Mengen Harn geradezu aus einer Bürette auslaufen lassen zu können, und die Gewichtsbestimmung eines einzelnen Körpers, auf das ganze gelassene Volum reducirt, sogleich die ganze ausgeschiedene Menge eines einzelnen Körpers für den Tag oder die gelassene Menge Harn ergiebt. Da das Ansaugen des Harns in Pipetten etwas Unangenehmes hat, so bedient man sich zum Messen einer in der Etagère stehenden Bürette von 50 bis 60 CC. Inhalt, in fünftel Cubikcentimeter getheilt.

Der zur Analyse bestimmte Harn wird zweckmässig vor dem Versuche filtrirt, weil die auch in jedem gesunden Harn befindlichen Epithelialzellen die Erscheinungen trüben und spätere Filtrationen erschweren. Man habe also mit dem filtrirten Harn eine Bürette gefüllt und gehe zur Analyse über.

1. **Kochsalzbestimmung.**

Wenn man den Chlorgehalt des Kochsalzes im Harn direct durch Zehntel-Silberlösung unter Zusatz von neutralem chromsauren Kali als Indicator bestimmen will, so bemerkt man gegen Ende der Operation nicht jenes plötzliche Eintreten der rothen Färbung, wie bei reinen Salzen, sondern die Farbe geht durch zunehmendes Gelb so allmälig in die röthliche über, dass zwei Beobachter um namhafte Volumtheile der Maassflüssigkeit von einander abweichen. Directe Versuche mit reiner Kochsalzlösung unter Zusatz von phosphorsaurem Natron und dann von Harnstoff zeigten, dass diese beiden Bestandtheile des Harns nicht die Ursache der abweichenden Erscheinung sind. Es scheint ziemlich festzustehen, dass die Extractiv- und Farbestoffe des Harns, über deren Natur man so wenig weiss, die Veranlassung zu der erwähnten Erscheinung geben.

Der Farbestoff des Harns lässt sich durch keines der bekannten Entfärbungsmittel, wie Kohle, Thonerde, Kalkmilch, entfernen, und es musste ein Verfahren gesucht werden, denselben auf eine leichte Weise zu zerstören. Es geschieht dies am leichtesten durch Eindampfen und Erhitzen mit Salpeter.

Wenn man 5,85 Cubikcentimeter Harn aus einer getheilten Pipette abfliessen lässt, und darin durch eine zuverlässige Methode durch Zehntel-Silberlösung das Chlor bestimmt, so sind die Cubikcentimeter der verwendeten Silberlösung durch 10 dividirt Procente Kochsalz im Harn, und zwar in Grammen auf 100 CC. bezogen. Die Zahl 5,85 CC. ist nämlich der zehnte Theil des Atomgewichtes des Kochsalzes, und nach dem Systeme der Titrirmethode wird die Substanz immer im Gewichte des zu suchenden Körpers angewendet.

Man lässt aus einer in Zehntel CC. getheilten Pipette die 5,85 CC. Harn in eine kleine Schale (am besten aus Platin) ablaufen, setzt 1 Grm. chlorfreien Salpeter hinzu, dampft die kleine Menge rasch zur Trockne ab, und erhitzt bei allmälig gesteigerter Hitze, bis die Kohle sich oxydirt und der Rest ein geschmolzenes farbloses Salz darstellt. Wenn man langsam arbeitet, so findet gar keine Lichterscheinung statt. Eine Schale verdient den Vorzug vor einem Tiegel, weil in letzterem die Masse zu hoch steigt und leicht kleine Verpuffungen eintreten. Eine Silberschale würde auch anwendbar sein, sogar eine eiserne; eine Porzellanschale lässt sich nicht leicht zu der nöthigen Hitze bringen. Die Menge des zugesetzten Salpeters ist bei weitem grösser, als zur Verbrennung der Kohle nöthig ist, da schon 0,2 Grm. Salpeter hinreichen. Allein je richtiger das Atomverhältniss genommen wird, desto heftiger ist die Deflagration, so dass der überschüssige Salpeter nur zur Mässigung der Hitze hinzugefügt wird. Die Salzmasse löst man in wenig Wasser. Sie bedarf keiner Filtration. Da durch die Zersetzung des Salpeters kohlensaures Kali entsteht, die Titrirung des Chlors am deutlichsten aber in einer neutralen Flüssigkeit auftritt, so sättigt man dies kohlensaure Alkali durch Hinzufügen von salpetersaurem Kalk, wodurch kohlensaurer Kalk gefällt wird, der in der Flüssigkeit

bleiben kann. Man setzt zwei Tropfen chromsaure Kalilösung hinzu, und bestimmt den Chlorgehalt in bekannter Weise.

Ein und derselbe Harn zeigte nach diesem Verfahren einen Chlorgehalt, welcher durch die Zahlen 11,8; 11,9; 11,85 gemessen wurde, also einen Kochsalzgehalt von 1,18, 1,19, 1,185 Procent, während der natürliche Harn 1,31 und 1,28 Proc. Kochsalz zeigte. Man ersieht hieraus die Grösse des Fehlers, den man ohne die Zerstörung der Farbstoffe begeht.

2. Harnstoffbestimmung.

a. Ohne Correction.

Man lässt 10 CC. Harn aus der Bürette in ein Becherglas ausfliessen, bringt sie unter die Bürette mit der empirischen salpetersauren Quecksilberoxydlösung (§. 157, S. 399) und lässt so lange davon hinzu, bis eine kleine auf ein Uhrglas gegossene Menge Flüssigkeit mit einer Lösung von kohlensaurem Natron eine gelbliche Färbung erzeugt. Dies tritt erst nach einiger Zeit ein, weshalb man das Uhrglas, ohne durch Rütteln zu mischen, eine Zeit lang ruhig hinstellt. Die verbrauchten Cubikcentimeter Quecksilberlösung durch 10 dividirt geben die Procente Harnstoff.

b. Mit Correction.

Die Gegenwart von Kochsalz und Phosphorsäure macht einen kleinen Fehler, weil diese Stoffe ebenfalls mit der Quecksilberoxydlösung in Wechselwirkung treten. Man muss deshalb diese beiden Stoffe vor der Harnstoffbestimmung entfernen.

Man mische 50 CC. Harn, den man aus der Bürette ausfliessen lässt, mit 50 CC. Barytwasser, schüttele um und filtrire. Von dem Filtrat nehme man 20 CC. = 10 CC. Harn, stumpfe das freie Barythydrat mit einigen Tropfen Salpetersäure ab und versetze sie mit soviel Zehntel-Silberlösung, wie aus der vorher ausgeführten Kochsalzbestimmung zur vollständigen Fällung des Kochsalzes nöthig ist. Man weiss, wie viel Silberlösung man auf 5,85 CC. Harn verbraucht hat, und berechnet die Menge für 10 CC. Harn durch eine Proportion. Diese Flüssigkeit braucht man nicht zu filtriren, sondern bringt sie mit dem Chlorsilber unter die Quecksilberbürette und bestimmt den Harnstoff in der bekannten Weise. Da kohlensaures Natron nicht auf Chlorsilber wirkt, so ist dessen Anwesenheit nicht schädlich.

Der Unterschied beider Analysen ist häufig sehr unbedeutend.

Chlorsilber wird von Barythydrat in gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt, wohl aber bei Gegenwart von Harnsäure. Wenn man 10 CC. Kochsalzlösung mit 10 CC. Silberlösung zersetzt, was genau aufgeht, und fügt Barytwasser hinzu, so bleibt das Gemenge weiss. Fügt man jetzt Harnsäure hinzu, so schwärzt es sich sehr bald von metallischem Silber und das Filtrat enthält wieder Chlor. Die Harnsäure, als sauerstoffbegieriger Körper, veranlasst diese Zersetzung, gerade wie Chlorsilberlösung und kohlensaures Natron sich allein nicht zersetzen, wohl aber wenn Traubenzucker dazu kommt. Aus diesem Grunde wurde oben das Abstumpfen des Barythydrates empfohlen.

3. Phosphorsäure.

Die Bestimmung der Phosphorsäure im Harn macht darum weniger Schwierigkeit, weil kein Eisenoxyd und Thonerde vorhanden sind. Am besten scheidet man die Phosphorsäure aus 100 CC. Harn durch sogenannte Magnesiamixtur, ein klares Gemenge von Bittersalz, Salmiak und Ammoniak, ab. Das Bittererdetripelsalz sondert sich sehr leicht ab, und Harnsäure und Extractivstoffe bleiben wegen des Ammoniaks gelöst. Nach vollständigem Absetzen bringt man es auf ein Filtrum und wäscht mit ammoniakhaltigem Wasser aus. Der Niederschlag wird ganz weiss, und alle färbenden Bestandtheile finden sich im Filtrat. Man hat es nun in der Hand, den Niederschlag durch Glühen und Verbrennen des Filtrums in gewöhnlicher Weise zu bestimmen. Bei der Mangelhaftigkeit der volumetrischen Phosphorsäurebestimmungen dürfte diese Methode die sicherste sein, da sie sich an die vorzüglichste Phosphorsäurebestimmung anschliesst.

Will man die Phosphorsäure volumetrisch bestimmen, so dient dazu ebenfalls dieser gereinigte Niederschlag, der sich mit Leichtigkeit in Essigsäure auflöst und alsdann die richtige Auflösung liefert, aus der man die Phosphorsäure mit essigsaurem Uranoxyd, essigsaurem Bleioxyd oder Eisenoxyd fällen kann. Von diesen Fällungsmitteln dürfte das essigsaure Eisenoxyd wegen seiner unsicheren Wirkung am ehesten zu verlassen sein, und das essigsaure Uranoxyd sich am besten eignen.

Man löse den Niederschlag des phosphorsauren Bittererde-Ammoniaks in wenig Essigsäure, fülle mit der Lösung eine 100 CC. Flasche an, und nehme aus dieser mit einer Pipette 25 CC. zur Probe heraus.

Man hat eine Lösung von phosphorsaurem Natron vorräthig, welche 25,11 Grm. des Salzes in einem Litre enthält, was 0,01 Grm. PO_5 in 1 CC. entspricht. Wir nehmen an, die essigsaure Uranoxydlösung sei dieser Lösung gleich gestellt, oder man habe ihren Werth gegen diese Lösung abgemessen.

Nun lasse man von der Uranlösung in die phosphorsaure Lösung einfliessen, schüttele um und warte die Zersetzung, die sich erst nach einiger Zeit vollendet, ab. Jetzt bringe man eine fast farblose Lösung von reinem Blutlaugensalz tropfenweise auf eine Porzellanplatte, und betupfe nach jedem CC. Zusatz der Uranlösung einen solchen Tropfen. Sobald sich die braunrothe Färbung zeigt, lasse man sie durch tropfenweisen Zusatz der phosphorsauren Natronlösung wieder verschwinden, und ziehe die CC. des phosphorsauren Natrons von jenen der Uranlösung ab, wenn sie gleichwerthig sind, sonst erst nach der Berechnung der Phosphorsäure.

Die Gegenwart von Kalk schadet bei dieser Bestimmung nichts, denn wenn er auch als dreibasisch phosphorsaurer Kalk niederfällt, so löst er sich als solcher wieder in Essigsäure.

Das zu verwendende Blutlaugensalz kann in ganz farbloser Lösung angewendet werden. Am besten reinigt man das Salz durch Fällen einer concentrirten Lösung mit Weingeist. Im Ganzen darf man bei die-

ser Methode nicht zu rasch verfahren, da die Reactionen nicht immer sogleich, sondern erst nach einiger Zeit eintreten.

Die zweite sehr gut anwendbare Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure ist die Fällung der essigsauren Lösung mit $\frac{3}{10}$ Bleilösung (S. 391). Durch die Ausscheidung des phosphorsauren Bittererde-Ammoniaks sind die störenden Stoffe, Schwefelsäure und Chlor, vollkommen entfernt, und man hat mit einer ganz reinen und klaren Lösung zu thun.

Wenn das Tripelsalz in Essigsäure gelöst ist, so verdünne man die Lösung ansehnlich und erwärme sie bis zu 50 bis 60° C. Man lasse nun die $\frac{3}{10}$ Bleilösung hinzufliessen, so lange man noch auf der Oberfläche die Bildung von phosphorsaurem Bleioxyd wahrnimmt. Von nun an lässt man nach jedem Zusatze absetzen, giesse etwas der klaren überstehenden Flüssigkeit in ein Uhrglas ab, halte dies über schwarzes Papier und gebe nun tropfenweise die Bleilösung hinzu, bis bei diesem Verfahren zuletzt keine Trübung mehr stattfindet. Die verbrauchten CC. werden nach dem System (S. 391) berechnet.

10 CC. Harn wurden mit Magnesiamischung gefällt, ausgewaschen und das Tripelsalz in Essigsäure gelöst und zu 100 CC. verdünnt.

50 CC. wurden mit Uranlösung gefällt, deren Titre war 11,4 CC. $= 0,1$ Grm. PO_5. Es wurden 14,3 CC. verbraucht. Dies giebt $\frac{0,1 \times 14,3}{11,4}$ $= 0,1254$ Grm. PO_5 in 50 CC., also 0,2508 Proc. Phosphorsäure.

50 CC. derselben Lösung wurden mit $\frac{3}{10}$ Bleilösung sorgfältig gefällt und davon 17,6 CC. verbraucht. Diese mit 0,007136 multiplicirt geben 0,1255 Grm. PO_5 oder 0,2510 Proc. Phosphorsäure, also mit grosser Uebereinstimmung.

Für Diejenigen, welche keine Uranlösung anwenden, die auch bei häufigen Arbeiten wegen ihres hohen Preises erhebliche Ausgabe veranlasst, hat die Bleilösung den Vortheil, dass man grössere Mengen Harn anwenden und dadurch genauere Resultate erzielen kann. Hat man sich in dieser Operation einige Uebung verschafft, so gehen die Bestimmungen sehr rasch und sind im System richtig.

4. Kalk.

Man versetze 100 CC. filtrirten Harn mit Essigsäure und dann mit kleesaurem Kali oder Ammoniak, lasse in der Wärme absetzen, filtrire, wasche aus, und bestimme die Kleesäure mit Chamäleon (S. 167):

$$\text{Eisensalz} \times 0,07143 = \text{Kalk}.$$

Man hat also das auf Eisendoppelsalz reducirte Chamäleon mit 0,07143 zu multipliciren, um Kalk zu erhalten.

Hat man das Chamäleon auf krystallisirte Kleesäure gestellt, so ist

$$\text{Kalk} = \frac{\text{Kleesäure} \times 63}{28}, \text{ also Kleesäure} \times 0,444 = \text{Kalk}.$$

5. Eisen.

Man dampfe 100 CC. Harn ein und verbrenne den Rest in einem Platintiegel unter Zuwerfen von salpetersaurem Ammoniak, die geglühte Masse ziehe man mit Salzsäure kochend aus, bringe die Lösung (filtrirt oder nicht) auf Zink und bestimme das Eisen mit Chamäleon. $^1/_7$ des Eisendoppelsalzes ist Eisen, dies mit 10 multiplicirt und mit 7 dividirt giebt Eisenoxyd.

6. Harnsäure.

Man versetze 300 CC. Harn mit 5 CC. englischer Schwefelsäure, lasse einen oder einige Tage möglichst kalt stehen, giesse die Flüssigkeit sanft vom Niederschlage ab, füge etwas kaltes Wasser hinzu und giesse nochmals ab. Den Niederschlag löse man in wenig warmem Kali, verdünne, setze viel Schwefelsäure zu und bestimme die Harnsäure mit Chamäleon. Dieses wird auf Eisendoppelsalz reducirt und dessen Gewicht mit 0,19 multiplicirt giebt Harnsäure.

Die Harnsäure wirkt nämlich in saurer Lösung auf die Chamäleonlösung ebenso rasch wie Eisenoxydulsalze, während Harnstoff als ein höher oxydirter Körper auf Chamäleon gar nicht wirkt. Der eben mitgetheilte Factor des Eisendoppelsalzes zu 0,19 ist aus Versuchen mit reiner Harnsäure ermittelt, gegen welche ein auf Eisendoppelsalz gestelltes Chamäleon angewendet wurde. Wenn die Harnsäure rein ist, so kann ihre Bestimmung mit grosser Schärfe geschehen. Bei der Anwendung der Methode auf Harn kommen zwei Fehlerquellen vor, welche sich glücklicher Weise wechselseitig zum Theil aufheben. Zunächst wird nicht alle Harnsäure durch Schwefelsäure gefällt, und wenn man reine Substanzen angewendet hat, so zerstört die über der ausgeschiedenen Harnsäure stehende Flüssigkeit eine kleine Menge Chamäleon. Sodann werden aber aus dem Harne mit der Harnsäure kleine Mengen Farbestoff gefällt, die ebenfalls etwas Chamäleon entfärben. Der erste Fehler vermindert, der zweite erhöht den Gehalt an Harnsäure. Man wird nicht weit von der Wahrheit entfernt sein, wenn man beide Fehler als sich wechselseitig aufhebend ansieht und ganz unberücksichtigt lässt. Uebrigens hat die Gewichtsbestimmung der ausgeschiedenen Harnsäure dieselben Fehler, die ebenfalls nicht beseitigt werden können.

7. Freie Säure.

Man messe 100 CC. Harn ab, bringe sie unter die Bürette mit Normalkali, lasse dies tropfenweise einfliessen und prüfe durch Streifen mit einem Glasstabe oder einer Federfahne über violettes Lackmuspapier, bis dieses leicht gebläuet wird. Die Zahlen sind unter gleichen Verhältnissen vergleichbar. Da man die Natur der freien Säure nicht kennt, so kann man das Normalkali nicht auf eine bestimmte Säure berechnen (S. 138).

8. Ammoniak.

Die Bestimmung des Ammoniaks im Harn bietet wegen der gleichzeitigen Gegenwart von Harnstoff, welcher durch die Einwirkung der zer-

setzenden Alkalien selbst zersetzt wird, eine eigene Schwierigkeit. Der Harnstoff wird von ätzenden Alkalien in der Wärme leicht zersetzt, aber nicht in der Kälte, während die Ammoniaksalze schon in der Kälte vollständig zersetzt werden. Nach der Methode von Schlössing wird der Harn mit etwas Aetzkali gemischt, mit einer flachen Schale, welche eine gemessene Menge einer normalen Säure enthält, zugleich unter eine dicht schliessende Glasglocke gestellt und längere Zeit darunter stehen gelassen. Es verdunstet hier das Ammoniak aus dem Harn und wird von der Säure absorbirt. Diese sättigt sich zum Theil. Man bestimmt den nicht gesättigten Theil der Säure mit Normalkali und findet so den gesättigten durch Abzug, welcher das Aequivalent des Ammoniaks ist. 1 CC. Normalsäure = 0,017 Grm. Ammoniak. Die grösste Schwierigkeit besteht darin, dass man nicht wissen kann, ob die Zersetzung und Absorption durch die Säure vollständig vor sich gegangen ist. Hebt man die Glocke auf, so ist der Versuch unterbrochen und kann nicht weiter fortgesetzt werden. Erwärmen darf man den Teller der Glocke auch nicht, weil sonst Ammoniak austritt. Ja schon der wechselnde Barometerstand und die Temperatur des Apparates können dasselbe bewirken.

Ein Vorschlag zur schnelleren Beendigung der Operation bestände darin, durch den mit einem kleinen Ueberschuss von Aetzkali versetzten Harn einen Strom atmosphärischer Luft zu saugen, und das Ammoniak in dieser Luft durch einen Absorptionsapparat mit normaler Salz- oder Salpetersäure zu absorbiren. Den Harn dürfte man auch bis 30 oder 40° R. erwärmen. Die gemessene vorgeschlagene Säure rückwärts gemessen gäbe die Menge der durch das Ammoniak gesättigten Säure.

Bei näherer Betrachtung der eigenthümlichen Zersetzung des Harnstoffs und der Ammoniaksalze gelang es, eine directere und viel einfachere Bestimmung des Ammoniaks aufzustellen.

Wenn Ammoniaksalze mit fixen Alkalien zersetzt werden, so geht die Säure an das Alkali und das Ammoniak entweicht im Kochen. Wenn die ausbrechenden Wasserdämpfe keinen Ammoniakgehalt mehr durch geröthetes Lackmuspapier zu erkennen geben, ist die Zersetzung vollendet und das zugesetzte Alkali hat ebensoviel an Alkalität verloren, als dem entwichenen Ammoniak entsprach. Wird Harnstoff durch Kochen mit Aetzkali zersetzt, so entweicht ebenfalls Ammoniak, aber das Kali bleibt als kohlensaures Kali zurück und hat nichts an seiner Alkalität eingebüsst. Es ist also ganz gleichgültig, ob bei der Destillation des Harns mit Aetzkali der Harnstoff zersetzt wird oder nicht. Wir messen nicht die Alkalität des entweichenden Ammoniaks, welche zum Theil dem Harnstoff zukommt, sondern nur die übrigbleibende Alkalität des titrirten Kalis. Die Operation führt sich in der folgenden Art aus.

100 CC. Harn werden mit Aetzkali und Betupfen von violettem Lackmuspapier nach Nr. 7 des vorliegenden Artikels genau gesättigt. Man bringt den Harn in eine Kochflasche, welche das Fünffache dieses Volums Inhalt haben muss, setzt 10 CC. Normalkali zu und bringt ihn vorsichtig

zum Kochen. Anfänglich ist der Harn besonders geneigt zum Blasenwerfen und Uebersteigen. Ist diese Periode vorbei, so kocht er ruhig, ohne überzusteigen. Es entwickeln sich ammoniakalische Wasserdämpfe, welche man durch eine in einem Stopfen sitzende ausgezogene Glasröhre entweichen lässt. Sobald die Dämpfe nicht mehr ammoniakalisch reagiren, lässt man etwas erkalten und giesst den noch warmen Harn in ein hohes Becherglas, bringt dies unter eine Bürette mit Normalsalpetersäure und stumpft das noch freie Kali ab. Man prüft wegen der Farbe des Harns durch Bestreichen eines violetten Lackmuspapiers. Sobald dies keine Veränderung mehr zeigt, ist die Messung beendigt. Man zieht die gebrauchten CC. Normalsalpetersäure von den 10 CC. Normalkali ab, und berechnet den Rest auf Ammoniak.

1 CC. Normalkali = 0,017 Grm. Ammoniak.

Versuch. 100 CC. Harn erforderten zur Sättigung der freien Säure 0,6 CC. Normalkali. Es wurden nun noch 10 CC. Normalkali zugefügt und der Harn damit abgekocht. Zur Sättigung des überschüssigen Kalis wurden verbraucht 3,5 CC. Normalsalpetersäure. Es waren also 6,5 CC. davon gesättigt. Diese mit 0,017 multiplicirt geben 0,1105 Proc. Ammoniak.

Eine Wiederholung derselben Analyse mit demselben Harn, wobei sehr lange gekocht wurde, gab 3,4 CC. Normalsalpetersäure zur Sättigung des nicht abgestumpften Kalis. Es kamen also 6,6 CC. Normalkali zur Berechnung = 0,1122 Proc. Ammoniak.

Diese Methode ist leichter auszuführen, als die von Schlössing; man kann die Beendigung der Zersetzung an einem sicheren Zeichen erkennen und dieselbe beliebig herbeiführen.

9. Freie Kohlensäure.

Man erhitzt eine gemessene Menge Harn in einer Kochflasche und saugt mittelst eines Aspirators einen Strom atmosphärischer Luft, der durch eine Glaubersalzkalkröhre gegangen ist, durch den stark erwärmten Harn und dann durch Barytwasser in eine Knieröhre.

Der gefällte kohlensaure Baryt wird mit heissem Wasser ausgewaschen und alkalimetrisch mit Normalsalpetersäure (S. 84) gemessen, oder in Salzsäure gelöst zur Trockne gebracht, und das Chlor mit Silber bestimmt (S. 317). Setzt man dem Harne einige Tropfen Essigsäure zu, dass er sauer reagirt, so wird alle Kohlensäure ausgetrieben.

10. Kali und Natron.

Eine gemessene Menge Harn wird mit Barytwasser vollkommen präcipitirt, filtrirt, dann mit kohlensaurem Ammoniak versetzt und wieder filtrirt. Das Filtrat wird zur Trockne eingedampft und unter Zusatz von salpetersaurem Ammoniak geglüht. Der Rückstand wird kochend mit Salzsäure ausgezogen, filtrirt, zur scharfen Trockne verdampft und in einer Platin- oder Porzellanschale das Gewicht der Chlormetalle bestimmt. Man löst in de-

stillirtem Wasser auf, setzt einige Tropfen chromsaures Kali hinzu und bestimmt durch $^1/_{10}$ Silberlösung das Chlor, was man am Eintreten der röthlichen Färbung erkennt. Aus dem Chlorgehalt und der Summe der beiden Chlormetalle bestimmt man nach §. 145, S. 363 das Kali und Natron. Die etwa übrig gebliebene kohlige Masse kann man im Tiegel noch einmal glühen, um sie einzuäschern, was jetzt viel leichter geschieht, um zu sehen, ob noch feuerbeständige Reste vorhanden sind.

Durch das Barytwasser wurde Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kalk, Bittererde und Eisenoxyd gefällt, durch das kohlensaure Ammoniak der überschüssige Baryt. Es konnten also im Filtrat nur die Salze der fixen Alkalien und des Ammoniaks vorhanden sein mit den organischen Stoffen, welche durch die spätere Glühung zerstört wurden.

Da die indirecte Analyse leicht Veranlassung zu grösseren Fehlern giebt, als die Schärfe der directen Ausmessung und Wägung eines Körpers, und da die Bestimmung des Natrons wegen des Kochsalzgenusses keinen Werth hat, so ist es zweckmässig die Bestimmung des Kalis allein vorzunehmen, und dazu die Platinmethode oder die Weinsteinmethode (S. 135) zu wählen.

11. Harnzucker.

Man vermischt eine gemessene Menge Harn mit etwas Kalkmilch, verdünnt ihn zu seinem doppelten Volum und filtrirt. Das Filtrat kommt in die Blasebürette (Fig. 26, S. 18). In einer Porzellanschale löse man eine Portion weinsaures Kupferoxyd, welches für 0,5 oder 1 Grm. reinen Stärkezucker titrirt ist (S. 406), in Aetznatron auf, erhitze bis nahe zum Kochen und lasse nun den Harn hinzu bis die bekannte Erscheinung der Entfärbung eingetreten ist. Das verbrauchte Volum Harn, welches wegen seiner Verdünnung nur der Hälfte natürlichen Harnes entspricht, enthält alsdann 0,5 oder 1 Grm. Zucker, wonach man den Procentgehalt berechnet.

12. Jod.

Dieser Körper kann nur im Harn enthalten sein, wenn er durch Arzneien, Bäder oder Einreibungen in den Körper gelangt ist. In den meisten Fällen genügt es die Gegenwart des Jods durch eine der vielen Methoden*) nachzuweisen, wenn man erkennen will, ob Jod überhaupt in den Körper gekommen sei, was bei Bädern und Einreibungen allein zweifelhaft sein könnte. Will man das Jod quantitativ bestimmen, so ist zu bemerken, dass es sich durch Eisenchlorid nicht ausscheiden lässt, da auch andere Stoffe im Harn das Eisenchlorid reduciren, wie die Harnsäure. Es ist am zweckmässigsten eine gemessene Menge Harn mit kohlensaurem

*) Das Jod kann ausgeschieden werden 1. durch Chlor, 2. Brom, 3. unterchlorigsaure Salze, 4. salpetrige Säure, 5. Eisenchlorid, und erkannt werden 1. durch Stärke, 2. durch Chloroform, 3. durch Schwefelkohlenstoff, 4. durch Benzin etc. Dies giebt allein 20 Methoden, das Jod nachzuweisen.

Kali einzudampfen und durch Schmelzen die organischen Körper zu zerstören, den Rückstand mit Wasser auszuziehen und mit Eisenchlorid und Salzsäure zu destilliren. Im Destillat kann man dann das Jod durch Stärke und Zehntel oder Hundertstel unterschwefligsaures Natron bestimmen.

13. Summe der fixen Bestandtheile.

100 CC. Harn werden in einer Platinschale zur Trockne gebracht und geglüht, und die Einäscherung durch hinzugeworfenes reines salpetersaures Ammoniak, bis die Masse vollkommen weiss ist, vollendet. Nach dem Erkalten der Schale unter einer Chlorcalciumglocke bestimmt man das Gewicht der Schale sammt dem Inhalt. Durch Abziehen des Gewichtes der Schale erhält man den Rückstand sogleich in Procenten.

14. Specifisches Gewicht.

Auf einer guten Wage bringt man ein leeres Glas von genügendem Inhalt ins Gleichgewicht, das Glas links, das Gleichgewicht rechts. Man lässt nun die mit Harn bis an die Marke gefüllte 100 CC. Pipette in das leere Glas auslaufen und bestimmt das Gewicht in Grammen. Das Komma um zwei Stellen links gerückt, giebt das specifische Gewicht.

Man kann natürlich auch jede andere gute Pipette anwenden. Eine gute empfindliche Spindel mit dünner Senkröhre und dickem Körper giebt am einfachsten eine genügend scharfe Angabe.

15. Harnsedimente.

a. Freie Harnsäure.

Das Bestimmen des Gewichtes eines solchen Sedimentes ist misslich. Man bestimmt am einfachsten die Harnsäure selbst. Man löst den Niederschlag in wenig heissem Aetzkali, verdünnt bis zu 300 CC., nimmt 50 oder 100 CC. heraus, versetzt sie mit viel Wasser und überschüssiger Schwefelsäure und bestimmt die Harnsäure mit Chamäleon (S. 516).

b. Enthält dieser Niederschlag saures harnsaures Natron, so reagirt seine Asche alkalisch. Man trennt das Sediment durch Abgiessen der Flüssigkeit, glüht und verwandelt in Asche. Diese löst man in Wasser, filtrirt, wenn sich die Lösung nicht klar abgiessen lässt und bestimmt die Alkalität mit Normalsalpetersäure und Kali.

c. Kleesaurer Kalk.

Wenn das Sediment sich in verdünntem Aetzkali nicht löst, so ist es keine Harnsäure. Nach dem Auswaschen giesst man reine Schwefelsäure hinzu, löst, verdünnt mit Wasser und bestimmt die Kleesäure mit Chamäleon (S. 166). Aus einem andern Theile stellt man durch Glühen kohlensauren Kalk dar, befeuchtet ihn mit Wasser und prüft, ob er alkalisch reagirt. Im Falle dies stattfindet, zieht man ihn mit Wasser aus und bestimmt den Rest wie kohlensauren Kalk mit Normalsalpetersäure und Kali (S. 84).

d. Phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.

Wenn man die Natur des Absatzes durch Reactionen erkannt hat, so genügt es die Phosphorsäure zu bestimmen. Das Tripelsalz ist sehr leicht in Essigsäure löslich, und kann aus der filtrirten Lösung durch Ammoniak wieder gefällt werden. Man hat alsdann die Wahl, diesen ausgewaschenen Niederschlag nach dem Verbrennen durch Gewicht zu bestimmen oder die Phosphorsäure mit $\frac{3}{10}$ Bleilösung oder essigsaurer Uranlösung zu bestimmen (vgl. S. 515).

Sollte gleichzeitig Kalk vorhanden sein, so kann dieser durch Kleesäure in essigsaurer Lösung gefällt und durch Chamäleon bestimmt werden; aus dem Filtrat vom kleesauren Kalk kann die Bittererde mit Ammoniak als Tripelsalz gefällt und nach dem Auswaschen bestimmt werden.

e. Harnsaures Ammoniak.

Das Ammoniak kann man durch eine Destillation mit Aetzkali, Auffangen des Destillats in einer gemessenen Menge Normalsalpetersäure (S. 80) und Rückwärtsbestimmen der noch nicht gesättigten Salpetersäure bestimmen; die Harnsäure in der der Destillation unterworfenen Flüssigkeit durch Verdünnen, Uebersättigen mit Schwefelsäure und Bestimmen der Harnsäure mit Chamäleon (s. oben Nr. 6).

Gerbsäure, Gallussäure, Pyrogallussäure.

§. 184.

In Dingler's polytechnischem Journal (Bd. 148, S. 209) ist aus den Comptes rendus Monier's Methode, die oben genannten drei Säuren durch Chamäleon zu bestimmen, mitgetheilt. Ich hatte die beiden ersten Säuren in gleicher Art zu bestimmen versucht, wegen der Unsicherheit der Zahlen aber die ganze Sache zurückgelegt. Da jetzt derselbe Gegenstand von anderer Seite in die Wissenschaft eingeführt ist, und überhaupt für diese drei Säuren auch keine andere Bestimmungsmethoden existiren, so will ich aus meinen Notizen das Bezügliche mittheilen.

Die drei genannten Säuren in stark saurer Lösung zerstören die Farbe des Chamäleons in gleicher Weise. Anfänglich verschwindet das Chamäleon äusserst schnell und es tritt eine gelbe Farbe auf, welche beweist, dass sich secundäre Zersetzungsproducte bilden, und dass nicht diese Säuren sogleich zu Kohlensäure und Wasser oxydirt werden. Bei weiterem Zusatz von Chamäleon verschwindet die gelbe Farbe vollständig und die Flüssigkeit wird wasserhell, dagegen tritt die Entfärbung immer langsamer ein, so dass man gegen Ende sehr unsicher ist, ob die Farbe stehen bleibt oder nicht, weil sie überhaupt so spät verschwindet, dass sie mit der freiwilligen Entfärbung verdünnter Chamäleonlösungen fast zusammen-

fällt. Diese Unsicherheit in der Beurtheilung des Endes der Operation hatte mich veranlasst, die Methode nicht im Abschnitt „Chamäleon" aufzunehmen. Es kommt noch hinzu, dass wenn man die langsam sich entfärbenden Flüssigkeiten längere Zeit in der Ruhe stehen lässt, so haben sie sämmtlich die Eigenschaft erlangt, die ersten Zusätze Chamäleon wieder augenblicklich zu entfärben. Man sieht daraus, dass auch in der entfärbten Flüssigkeit fortschreitende chemische Veränderungen stattfinden.

Wenn man nun diese Zahlen, einschliesslich ihrer Unsicherheit, die aber durch den Mangel aller anderen Bestimmungsmethoden einigermaassen durchzusehen ist, erhalten hat, so giebt es zwei Methoden, sich derselben zur Erlangung des analytischen Resultates zu bedienen. Entweder man macht sich titrirte Flüssigkeiten der reinen Säuren, etwa 1 Grm. zu 100 CC. gelöst, und nimmt davon 10 CC. heraus, um den Titre des Chamäleons auf dieselbe Säure zu stellen, oder man bestimmt den Titre des Chamäleons mit Eisendoppelsalz und reducirt die verbrauchten Cubikcentimeter Chamäleon auf dieses Salz, aus welchem man durch einen mit reinen Stoffen ermittelten Factor das Gewicht der in Rede stehenden Säure bestimmt.

Die erste Methode, welche **Monier** angewendet hat, ist mit dem Uebelstande behaftet, dass man jedesmal frische Titresubstanzen abwägen muss, weil dieselben in Lösung nicht haltbar sind. Es ist deshalb der Eisensalztitre vorgezogen worden.

Es wurde von den drei Säuren jedesmal 0,1 Grm. abgewogen und diese mit einem Chamäleon austitrirt, von welchem der Titre war: 1 Grm. Eisensalz = 22,6 CC.

0,1 Grm. Gerbsäure = 66,2 CC. Chamäleon = 2,93 Grm. Eisensalz,
0,1 „ Gallussäure = 84 „ „ = 3,7168 „ „
0,1 „ Pyrogallussäure = 108,8 „ „ = 4,814 „ „

Der auf Eisensalz reducirte Factor wird erhalten, wenn man 0,1 Grm. durch die Gramme des Eisensalzes dividirt. Es ist demnach:

Eisensalz $\times$ 0,03413 = Gerbsäure,
„ $\times$ 0,0269 = Gallussäure,
„ $\times$ 0,02077 = Pyrogallussäure.

Dass hier die drei Säuren mit derselben Substanz, Chamäleon, bestimmt werden, ist kein Vorwurf, denn Chamäleon bestimmt niemals die Natur einer Substanz, sondern nur ihre Menge, wenn ihre Natur bekannt ist. Es muss also immer durch anderweitige Versuche ermittelt sein, welche Substanz vorhanden ist.

Monier giebt an, dass Gallus- und Pyrogallussäure durch Chamäleon in Kohlensäure und Wasser wie Kleesäure verwandelt wurden, dagegen bei Gerbsäure entstand ein noch unbekanntes Zwischenproduct. Die Arbeit enthält übrigens keine einzige Thatsache zur Unterstützung dieser Angabe, im Gegentheil spricht das schon oben erwähnte lange Nachbleichen dagegen. Wir können jedoch aus den obigen Thatsachen die Frage näher beleuchten.

Wenn die Formel der Gerbsäure $C_{18} H_8 O_{12} = 212$ ist, so würde nach dem Versuche 1 At. Tannin (212) = 5863,4 Grm. Eisensalz sein; und da 2 At. Eisensalz (= 392) 1 At. Sauerstoff aufnehmen, so nehmen die 5863,4 Grm. Eisensalz $\frac{5863,4}{392} = 14,6$ At. Sauerstoff auf.

Die Formel $C_{18} H_8 O_{12}$ fordert aber 32 At. Sauerstoff, nämlich 36 At. auf die 18 At. Kohlenstoff, 8 auf die 8 At. Wasserstoff, zusammen 44 At., von denen die bereits vorhandenen 12 At. abgehen, so dass 32 At. übrig bleiben. Die aufgenommene Menge Sauerstoff ist also noch nicht die Hälfte der der Formel entsprechenden Menge.

Die Formel der Gallussäure, $C_7 H_2 O_5 + HO = 94$, erfordert 12 At. Sauerstoff, während die auf Eisendoppelsalz reducirte Menge Chamäleon nur 9,66 At. beträgt.

Ebenso entspricht die auf die Pyrogallussäure, ($C_6 H_3 O_3 = 63$), verbrauchte Menge Sauerstoff nur 6,79 At., während die Formel 12 At. verlangt.

Man ersieht daraus, dass Monier's Behauptung jedes Grundes entbehrt, und dass alle drei Säuren nur auf Zwischenstufen der Oxydation stehen bleiben, woraus sich die Unsicherheit in der Ablesung des Chamäleons erklärt. Bei der Kleesäure geht die Entfärbung gegen Ende immer rascher, weil das Zurückbleibende immer reine Kleesäure ist, und die oxydirte als Gas entweicht. Je mehr Sauerstoff aber ein Körper bereits aufgenommen hat, desto schwieriger geschieht eine fernere Aufnahme, wie auch bei Chlor im Chloral.

Von diesen Bestimmungen ist jene der Gerbsäure von grösserer Bedeutung, als die der beiden anderen Säuren. Man zieht die Substanzen (10 Grm.) mit kochendem Wasser, welches angesäuert ist, aus, filtrirt in eine 500 CC. Flasche, füllt bis zur Marke an und titrirt 100 CC. daraus mit Chamäleon aus.

Opium, Morphium.

§. 185. Die Versuche, das Morphium, als den wichtigsten Bestandtheil des Opiums, der Bürette zu unterwerfen, haben kein befriedigendes Resultat gegeben. Die desfallsigen Versuche sind von Kieffer angestellt und in den Annalen der Chemie und Pharmacie (Bd. 103, S. 271) mitgetheilt. Ich habe dieselben wiederholt, und zum Theil sehr abweichende Resultate erhalten.

Bei dem Morphium sind es zwei Eigenschaften gewesen, auf welche sich die einzuschlagenden Methoden gründen sollten: seine Alkalität und seine Zerstörbarkeit durch oxydirende Körper.

Die Alkalität des Morphiums ist so schwach und sein Atomgewicht

so hoch, dass von dieser Eigenschaft kein wesentlicher Nutzen gezogen werden konnte. Nach der Formel würde 1 CC. Normalsäure 0,303 Grm. krystallisirtes Morphium vorstellen, und ein ganzes Gramm Morphium würde nur 3,3 CC. Normalsäure darstellen. Bei einem dieserhalb angestellten Versuche wurde 0,1 Grm. Morphium in 10 CC. Normalsalzsäure gelöst und dagegen 9,7 CC. Normalkali gebraucht, wonach 0,1 Grm. krystallisirtes Morphium = 0,3 CC. Normalsäure ist. Ebenso wurde 1 Grm. Morphium in 10 CC. Normalkleesäure gelöst, und 6,8 CC. Normalkali dagegen gebraucht, wonach 1 Grm. Morphium = 3,2 CC. Normalsäure zu stehen käme, was mit der Voraussetzung ziemlich stimmte. Es wäre aber dann die Morphiumbestimmung von allen alkalimetrischen Proben die am wenigsten genaue, weil das Atomgewicht das höchste ist. Uebrigens sieht man den Farbenwechsel mit kohlensäurefreiem Alkali ganz deutlich, und es wäre mit sehr fein getheilten und engen Büretten ein ziemlicher Grad von Genauigkeit zu erreichen.

Einem anderen Gedanken, das Morphium in seinen neutralen Salzen durch seine Wirkung auf Kupferoxyd-Ammoniak zu bestimmen, hat Kieffer keine weitere Folge gegeben, indem, wenn einmal das Morphium als ein reines Salz oder als solches rein dargestellt ist, seiner Wägung auch kein Hinderniss entgegensteht.

Eine andere Reihe von Methoden, das Morphium zu bestimmen, gründet sich auf dessen Oxydirbarkeit durch Sauerstoff abgebende Körper. Das Morphium entfärbt in saurer Lösung die Chamäleonlösung, anfangs rasch, gegen Ende immer langsamer, so dass man die Vollendung der Zersetzung gar nicht mehr beurtheilen kann.

Jodsäure als jodsaures Kali und Schwefelsäure wird von Morphium mit Ausscheidung von Jod zersetzt. Man kann jedoch das Jod mit keinem der bekannten Mittel bestimmen, weil alle reducirenden Körper auch aus dem überschüssigen jodsauren Kali Jod ausscheiden. Nebenbei gesagt ist ein Gemenge von jodsaurem Kali, Schwefelsäure und Stärkelösung das empfindlichste Reagenz für alle reducirenden Wirkungen, indem schweflige Säure, unterschweflige Säure, sogar Salzsäure damit die blaue Jodstärkereaction hervorbringen.

Ein Agens, womit Kieffer eine Reihe von Versuchen anstellte, ist das Ferridcyankalium. Auch dieses Salz wird vom Morphium in seiner alkalischen Lösung zersetzt, und Kieffer glaubte zu finden, dass sich gleiche Atome beider Körper zersetzen und dass die Wirkung augenblicklich wäre. Wenn sich dieses bestätigte, so war darin eine Bestimmung des Morphiums durch Restanalyse gegeben, indem das Ferridcyankalium sehr leicht durch Jodkalium und Zinkvitriol in eine äquivalente Menge Jod übergeführt und dieses durch Stärke und unterschwefligsaures Natron bestimmt werden konnte. Meine Versuche gaben kein günstiges Resultat. Der Anfang der Zersetzung ist zwar augenblicklich, so dass man bald gebildetes Ferrocyankalium nachweisen kann, allein das Ende hängt von der Menge des zugesetzten Ferridcyankaliums, der Zeit und Erwärmung

ab. Vor allen Dingen mussten gleiche Mengen Morphium mit ungleicher Behandlung doch gleiche Resultate geben, wenn die Methode eine Zukunft haben sollte. Es wurde deshalb 1 Grm. krystallisirtes Morphium in verdünnter Kalilösung gelöst, dann mit Zehntel-Ferridcyankaliumlösung (32,933 Grm. im Litre) versetzt, schwach mit Salzsäure übersättigt, Jodkalium und Zinkvitriol (oder auch Jodzink allein) zugesetzt und dann das freigewordene Jod mit einer $^2/_{10}$ unterschwefligsauren Natronlösung (24,8 Grm. im Litre, s. S. 244 u. 265), welches der Ferridcyankaliumlösung an Volum äquivalent ist, bestimmt. Wurden die Cubikcentimeter unterschwefligsaure Natronlösung von den Cubikcentimetern der Ferridcyankaliumlösung abgezogen, so erhielt man die Menge der durch das Morphium zersetzten Lösung des letzteren Salzes. Für 10 CC. obiger Morphiumlösung, welche genau 0,1 Grm. Morphium enthält, wurden die Zahlen 3,7; 4,5; 5,7 und bei Erwärmung sogar 13,1 und 15,3 erhalten. Gleich nach dem Zusatz des Ferridcyankaliums konnte man durch Jodzink und Stärke die Gegenwart dieses Salzes selbst bei kleinen Zusätzen nachweisen; durch Stehenlassen oder Erwärmen verschwand die Reaction wieder. Nimmt man den Ueberschuss des Ferridcyankaliums zu gross, so leidet die Genauigkeit schon darunter, dass es eine Restanalyse ist, und dennoch werden die Resultate nicht gleich, was die erste Bedingung der Richtigkeit wäre. Es müsste deshalb die Wirkung des Ferridcyankaliums auf Morphium als unsicher aufgegeben werden.

Da sich der Salzsäuregehalt des salzsauren Morphiums sehr scharf durch Silberlösung bestimmen lässt, so wurde noch ein Versuch angestellt, durch Bestimmung des Chlors die Menge des Morphiums zu finden.

0,3 Grm. reines salzsaures Morphium erforderte bis zur Erscheinung der rothen Farbe des chromsauren Silberoxyds genau 8 CC. Zehntelsilberlösung. Diese sind $= 8 \times 0{,}003646 = 0{,}029168$ Grm. Salzsäure, und dies macht nach der Proportion:

$0{,}3 : 0{,}029168 = 100 : 9{,}722$ Proc. Salzsäure im salzsauren Morphium.

Die Formel $C_{34}H_{19}NO_6 + ClH + 6\,Aq = 375{,}46$, giebt $\frac{36{,}46 : 100}{375{,}46}$ $= 9{,}73$ Proc. Salzsäure, was mit der gefundenen Zahl sehr gut stimmt.

Es wurde nun 0,1 Grm. Morphium in verdünnter Salzsäure gelöst und in einer Porzellanschale bei milder Ofenwärme zur Trockne gebracht. Es blieb ein firnissartiger fester Körper zurück. Bei seiner Lösung in destillirtem Wasser zeigte er eine etwas saure Reaction. Es wurden ihm einige Tropfen einer Lösung von doppelt kohlensaurem Natron zugesetzt, und mit chromsaurem Kali und Zehntel-Silberlösung das Chlor gefällt. Es wurden gerade 5 CC. gebraucht.

0,2 Grm. Morphium in gleicher Art behandelt erforderten 9 CC. Zehntel-Silberlösung. Man ersieht daraus, dass die Resultate bei Weitem nicht so genau mit einander stimmen, als es die sehr scharfe Silbermethode zulässt. Der Grund davon liegt darin, dass es nicht thunlich,

das Morphium durch Abdampfen in den Zustand des neutralen Salzes überzuführen. Die ungleiche Menge dabei bleibender Salzsäure hängt von der angewendeten Wärme ab. Auch geben die Zahlen ein zu starkes Resultat.

Nach der Formel $C_{34} H_{19} N O_6 + 2 Aq = 303$ entspricht jedes Cubikcentimeter Zehntel-Silberlösung einem zehntausendtel Atom oder 0,0303 Grm. krystallisirtem Morphium. Der erste Versuch giebt 0,1515 Grm. Morphium statt 0,1 Grm., der zweite 0,2727 Grm. statt 0,2 Grm. Die deutlich saure Reaction des Rückstandes erklärt dies zur Genüge. Hätten die Zahlen unter sich gestimmt, so hätte sich ein empirisches Verhältniss feststellen lassen. Da aber dies so wenig, als das richtige atomistische Verhältniss eintraf, so musste die Sache fallen gelassen und bis auf bessere Zeiten zurückgelegt werden.

Eisenvitriol mit Kupfervitriol.

§. 186. Man kann den Gehalt an Eisenoxydul direct durch Chamäleon in bekannter Weise bestimmen, und aus derselben Flüssigkeit, oder besser aus einer neuen gleich schweren Menge das Kupfer mit Zink unter Zusatz von Salzsäure fällen und wägen.

Das ausgeschiedene Kupfer kann man auch in Eisenchlorid und Salzsäure lösen und das gebildete Eisenoxydul mit Chamäleon bestimmen. Da nun hier der Fall vorliegt, dass beide Körper mit derselben Maassflüssigkeit gemessen werden können, so kann auch die Analyse ohne Wage und Gewichte (S. 46) und mit Titreflüssigkeit von unbekannter Stärke ausgeführt werden.

Wenn zwei Körper von ungleichem Atomgewicht in ganz gleicher Art auf eine gemeinschaftliche Maassflüssigkeit wirken, so wird für gleiche Mengen Substanz derjenige die kleinste Menge der Flüssigkeit verbrauchen, der das grösste Atomgewicht hat, und zwar wird dies genau im Verhältnisse der Atomgewichte sein. Man muss also, wie schon oben (S. 48) auseinander gesetzt wurde, die verbrauchten Mengen der Maassflüssigkeit mit dem Atomgewicht multipliciren. Im vorliegenden Falle wirken aber beide Körper verschieden auf das Chamäleon.

Das Eisenoxydul wird oxydirt, wenn zu 1 Atom Eisenoxydul ½ Atom Sauerstoff kommt. 1 At. Kupfer macht aber aus 1 At. Eisenchlorid 2 Atome Eisenchlorür frei:

$$Cu + Fe_2 Cl_3 = Cu Cl + 2 Fe Cl.$$

Man gebraucht also für das Kupfer doppelt so viel Chamäleon, als für die äquivalente Menge Eisenoxydul, und deshalb muss in diesem be-

sondern Falle das Chamäleon für das Kupfer mit dem halben Atomgewicht des Kupfervitriols multiplicirt werden.

Ein wirklich ausgeführter Versuch wird dies deutlicher machen.

Es wurden auf einer Wage gleiche Mengen reinèr Kupfervitriol und Eisenvitriol abgewogen, ohne dass man das absolute Gewicht kannte. Man weiss nur, dass gleiche Mengen im Spiele sind.

Der Eisenvitriol erforderte 35,5 CC. eines seiner Stärke nach unbekannten Chamäleons. Der Kupfervitriol wurde mit Schwefelsäure und Zink gefällt, das metallische Kupfer in Eisenchlorid und Salzsäure gelöst und mit demselben Chamäleon gemessen; es wurden 78,8 CC. davon verbraucht.

Multipliciren wir nun 35,5 mit 139, dem Atomgewicht des kryst. Eisenvitriols, so erhalten wir die Zahl

4934,5;

und ferner die 78,8 CC. mit 62,34, dem halben Atomgewicht des kryst. Kupfervitriols, so erhalten wir die Zahl

4912,39.

Die relativen Mengen beider Vitriole sind also

4934,5 und

4912,39,

d. h. gleiche Theile mit Zugutehaltung kleiner unvermeidlicher Beobachtungsfehler.

Eisenvitriol, Kupfervitriol und Zinkvitriol.

§. 187. Man kann das Kupfer mit Zink niederschlagen und wägen, und das Eisen direct mit Chamäleon bestimmen, wo man dann das Zink aus dem Reste erhält. Der Beweis, dass ausser Kupfer und Eisen nur Zink vorhanden sei, wäre etwas umständlich beizubringen.

Anders kann man das Kupfer mit Eisendraht fällen und wägen (nach Kerl), aus dem Filtrate das Eisen durch Oxydation und Kochen mit essigsaurem Natron als Oxyd fällen, und im Filtrat das Zink mit Ammoniak und Schwefelnatrium bestimmen; das Eisen in einer besonderen Menge allein durch Chamäleon.

Auch lassen sich die drei Metalle durch Schwefelwasserstoff trennen. Das Kupfer fällt aus einer schwefelsauren Lösung durch Schwefelwasserstoff als Schwefelkupfer heraus, das Zink aus dem Filtrat nach Zusatz von essigsaurem Natron ebenfalls durch Schwefelwasserstoff als Schwefelzink; das Eisen in dem letzten Filtrate nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs direct mit Chamäleon gemessen, die beiden Schwefelmetalle nach Behandlung mit Eisenchlorid und Salzsäure. Man erhält so drei Zahlen

von Chamäleon. Da das Eisen direct nur $^1/_2$ At. Sauerstoff aufnimmt, die beiden Schwefelmetalle aber jedes 2 At. Eisenoxydul frei macht, die 1 At. Sauerstoff aufnehmen, so muss das Chamäleon des Eisens mit dem doppelten Atomgewicht des Eisenvitriols, die beiden anderen Zahlen mit dem einfachen Atomgewicht der beiden Vitriole multiplicirt werden.

Kupfervitriol und Zinkvitriol mit freier Säure (galvanische Flüssigkeit).

§. 188. Die freie Säure kann nach Kieffer mit Kupferoxyd-Ammoniak (S. 112) bestimmt werden.

Kupfer und Zink kann man mit Schwefelwasserstoff trennen, das Zink ebenfalls als Schwefelzink fällen, und beide Schwefelmetalle mit Eisenchlorid und Salzsäure in Eisenchlorür umsetzen und mit Chamäleon bestimmen. Um das Verhältniss der Metalle zu der freien Säure zu bestimmen, muss hier das Chamäleon einen bestimmten Titre haben; oder man muss das gefällte Schwefelkupfer in Salpetersäure lösen, mit Ammoniak übersättigen und mit Schwefelnatrium beide Metalle bestimmen; oder das Kupfer direct mit Jodkalium und unterschwefligsaurem Natron, aus dem Filtrat das Zink mit Schwefelnatrium bestimmen.

Schwefeleisen.

§. 189. Einfach-Schwefeleisen löst sich in Salzsäure zu Eisenchlorür unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Ist dem Einfach-Schwefeleisen metallisches Eisen beigemengt, so enthält das entwickelte Gas neben Schwefelwasserstoff reinen Wasserstoff. Ist Doppelt-Schwefeleisen vorhanden, so bleibt dasselbe als schwarzer Rückstand ungelöst zurück. Auf diese Thatsachen gründet sich die maassanalytische Bestimmung der beiden Bestandtheile des Schwefeleisens, und zwar wird das Schwefeleisen in Salzsäure gelöst, und das Gas durch gemessene Mengen von Jodlösung hindurchgeleitet; der Ueberschuss der Jodlösung wird durch zehntel-unterschwefligsaures Natron bestimmt. Das gebildete Eisenchlorür wird mit Chamäleon gemessen.

Das Schwefeleisen (0,5 Grm.) wird im Stahlmörser möglichst verkleinert und in ein etwas grösseres Proberöhrchen gebracht, welches durch einen Kork mit enger Gasleitungsröhre geschlossen ist. Man giesst

eine überschüssige Menge starker Salzsäure hinzu, verstopft augenblicklich und führt die Entwickelungsröhre in das vorbereitete Gemenge von Jodlösung mit etwas Stärkelösung. Sehr zweckmässig kann man sich des auf Seite 80 beschriebenen Apparates bedienen. Die Vorlagflasche enthält etwa zur Hälfte ihres Volums ausgekochtes destillirtes Wasser, 100 CC. Zehntel-Jodlösung und etwas filtrirte Stärkelösung. Während der Entwickelung des Gases trübt sich die Jodlösung von ausgeschiedenem Schwefel. Sie muss aber immer noch blau bleiben. Sollte sie sich ganz entfärben, so giebt man mit einer Pipette noch 10 CC. Zehntel-Jodlösung durch die Glassplitterröhre hinzu. Zuletzt wird die Entwickelung durch Kochen befördert, welches durch Dampfbildung zugleich alles Schwefelwasserstoffgas austreibt. Am besten wird die Wirkung des Verfahrens aus einem wirklichen Versuche erhellen.

0,5 Grm. Gahn'sches Schwefeleisen wurde in der beschriebenen Art behandelt. Die Eisenoxydullösung zu 300 CC. verdünnt und 100 CC. herausgenommen, erforderten 40,8 CC. Chamäleon; im Ganzen also 122,4 CC. Von dieser Chamäleonlösung wurden 33,8 CC. verbraucht, um 0,1 Grm. eben gelösten Eisendraht zu oxydiren. Die 122,4 CC. entsprechen also $\frac{122,4 \times 0,1}{33,8} = 0,3621$ Grm. = 72,42 Proc. metallischem Eisen.

In die Entwickelungsflasche waren 90,63 CC. Zehntel-Jodlösung gekommen, und nach geschehener Zersetzung 9,6 CC. zehntel-unterschwefligsaures Natron verbraucht worden. Der Schwefel ist also durch 81,03 CC. Zehntel-Jodlösung gemessen; diese geben (mit 0,0016 multiplicirt) 0,129648 Grm. = 25,93 Proc. Schwefel, und wir hätten demnach gefunden:

Schwefel . . .	25,93
Eisen	72,42
	98,35
Fremde Stoffe .	1,65
	100

Das vorliegende Schwefeleisen enthält also weit weniger als 1 Atom Schwefel (36,36 Proc.) und freies Eisen, welches auch mit der Thatsache, dass das entwickelte Gas immer viel freies Wasserstoffgas enthielt, übereinstimmt. Ein anderes käufliches Schwefeleisen vom Harz zeigte 27,16 Proc. Schwefel und 69,76 Proc. Eisen, hatte also ebenfalls einen Ueberschuss von Eisen. Wenn das Schwefeleisen mehr als 1 Atom Schwefel, also eine gewisse Menge Doppelt-Schwefeleisen enthält, so bleibt dasselbe in Säuren ungelöst zurück. Man bestimmt dann den löslichen Theil, wie oben, sondert den ungelösten auf einem Asbestpfropf in einer Glasröhre ab, und bringt nachher den ganzen Asbestpfropf mit seinem Inhalt in Salpetersalzsäure, worin sich der Schwefel zu Schwefelsäure löst und durch Barytsalze bestimmt werden kann, der Eisengehalt aber in gewöhnlicher Weise durch Chamäleon bestimmt wird.

Kupfererze und Kupferindustrieproducte.

§. 190. a. Oxydische Erze.

Rothkupfererz, Malachit, phosphorsaures Kupferoxyd.

Gewöhnlich kommt es hierbei nur auf die Bestimmung des metallischen Kupfers an. Eine der einfachsten und sichersten Methoden besteht darin, die Erze mit Salzsäure aufzuschliessen, das Kupfer mit Zink zu fällen und zu wägen. Aus der schönen rothen Farbe des metallischen Kupfers erkennt man, dass der Körper ganz rein ist. Diese Methode ist bei Anwendung passender Gefässe ungemein sicher und leicht auszuführen.

Will man maassanalytisch verfahren und das Kupfer mit Jodkalium bestimmen, so muss erst das Eisenoxyd entfernt werden. Dies geschieht am leichtesten durch Sättigen der freien Säure und Kochen mit essigsaurem Natron und Filtriren. Um mit Jodkalium nach S. 271 zu bestimmen, darf die Flüssigkeit nicht zu verdünnt sein, und muss sonst in einer Porzellanschale eingedampft werden. Man versetzt in einem Stöpselglase mit Jodkalium und Salmiak, lässt längere Zeit stehen und bestimmt das Jod mit zehntelunterschwefligsaurem Natron.

Will man zugleich das Eisenoxyd bestimmen, so fällt man nach der ersten Methode durch Zink das Kupfer, und bestimmt in der ohne Filtration abgegossenen Flüssigkeit das Eisenoxydul durch Chamäleon. Es ist gewöhnlich als Oxyd darin enthalten gewesen. Dies kann man auch in einem frischen salzsauren Auszuge nach der Reduction durch Chamäleon bestimmen.

Bei armen Erzen wendet man bis zu 10 Grm. Substanz an.

b. Geschwefelte Erze.

Kupferkies ($Cu_2S + Fe_2S_3$, in Procenten 34,55 Kupfer; 30,54 Eisen; 34,91 Schwefel); Buntkupfererz ($3 Cu_2S + Fe_2S_3$), Kupferglas (Cu_2S).

Bestimmung des Kupfers allein.

Das Aufschliessen ist die schwierigste Arbeit, da der ausgeschiedene Schwefel das unzersetzte Erzpulver einschliesst und gegen die Säure schützt. Das Erz muss vor Allem ungemein fein gepulvert sein. Man bringt 5 Grm. in eine Porzellanschale, die man mit dem abgesprengten Boden eines Kolbens oder einer Retorte bedecken kann, giesst starke Salpetersäure, etwas Schwefelsäure darauf und erhitzt bis zur Trockenheit, dann schärfer bis zum Verbrennen des Schwefels. Nach dem Erkalten setzt man wieder Salpetersäure zu, erhitzt wieder bis zur Trockenheit und zum Abbrennen des Schwefels, und dann noch zum drittenmale.

Wendet man chlorsaures Kali und Salzsäure an, so geschieht das-

selbe; durch Glühen selbst in Sauerstoff lässt sich der Schwefel nicht vollständig oxydiren. Die obige Methode dauert zwar lange und erfordert viel Salpetersäure, allein sie führt zu einer vollständigen Aufschliessung des Erzes, worauf es vor Allem ankommt.

Den Rückstand kocht man mit Wasser aus, filtrirt mit Auswaschen in eine Platinschale, setzt Zink und Salzsäure zu und bewirkt die Abscheidung des Kupfers durch Erwärmen.

Die vollständige Zersetzung erkennt man daran, dass man in eine kleine Porzellanschale etwas Schwefelwasserstoffwasser bringt, und mit einem Glasstabe einen Tropfen der bereits entfärbten Lösung hineinbringt. Es darf keine Bräunung mehr stattfinden. Das Kupfer wägt man nach vorsichtigem Trocknen im Wasserbade, bis keine Gewichtsverminderung mehr eintritt.

Durch dieses Verfahren sind von schädlichen Metallen das Blei als schwefelsaures Salz, das Antimon als antimonige Säure, und der grösste Theil des Eisens als schwefelsaures Eisenoxyd beseitigt. Als nicht störende Metalle bleiben Zink, Mangan und etwas Eisen darin, wenn sie vorhanden sind.

Maassanalytisch durch Jodkalium wie oben, nach vorheriger Abscheidung des Eisenoxyds.

c. Gemischte Erze, Kupferstein.

Man hat dabei zwei Auszüge zu machen; erst mit Salzsäure, und behandelt wie unter a. die oxydischen Erze; sodann eine Aufschliessung mit Salpetersäure und Schwefelsäure wie in b. und gleicher Bestimmung. Die Bestimmung mit Cyankalium hat sich bei wiederholter Prüfung als nicht zuverlässig genug herausgestellt.

Kupfer und Zink.

(Messing, Tombak, Similor.)

§. 191. Um das Kupfer allein zu bestimmen, löst man die Legirung in Salzsäure, der man tropfenweise Salpetersäure zufügt, bis keine Gasentwickelung mehr stattfindet und Alles gelöst ist. Man setzt etwas Schwefelsäure und schwefelsaures Kali zu und dampft stark ab, um die Salpetersäure zu zerstören. Ist Blei vorhanden, so scheidet es sich durch das schwefelsaure Kali als schwefelsaures Bleioxyd ab. Man löst in Wasser und fällt das Kupfer mit Zink, bestimmt es nach Gewicht, oder nach geschehener Lösung in Eisenchlorid nach Fleitmann (S. 181). Soll das Zink auch bestimmt werden, so löst man in Salzsäure oder Salpetersäure und zer-

stört den Ueberschuss der Salpetersäure durch Einkochen mit Salzsäure. Die verdünnte Lösung behandelt man mit Schwefelwasserstoff, bis alles Kupfer gefällt ist, filtrirt, entfernt den Schwefelwasserstoff durch Erwärmen, übersättigt mit Ammoniak bis zur Wiederlösung, und bestimmt das Zink mit Schwefelnatrium und alkalischer Bleilösung. Das Schwefelkupfer löst man in verdünnter warmer Salzsäure mit tropfenweisem Zusatz von Salpetersäure, versetzt mit Ammoniak bis zu anfangender Fällung und Essigsäure bis zum Wiederklarmachen. Jetzt bestimmt man das Kupfer mit Jodkalium und unterschwefligsaurem Natron. Versuche, beide Körper in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelnatrium in derselben Flüssigkeit zu bestimmen, sowie dieselben in alkalischer Lösung durch Traubenzucker zu trennen, gaben keine erwünschte Klarheit der Erscheinung.

Kupfer und Zinn.

(Bronce, Kanonengut, Glockenmetall.)

§. 192. Man bringe die gewogene Probe in Salzsäure, setze tropfenweise Salpetersäure zu und erwärme, um die Lösung zu bewirken. Sobald die Gasentwickelung aufhört, setze man wieder Salpetersäure tropfenweise zu, bis Alles gelöst ist. Hat die Flüssigkeit eine braungrüne Farbe, so fehlt es an Salpetersäure und es ist Kupferchlorür vorhanden. Man setze dann unter Erhitzen Salpetersäure zu, bis die grüne Farbe des concentrirten Kupferchlorids eintritt.

Man verdünne mit Wasser, setze Ammoniak zu, bis ein schwacher bleibender Niederschlag entsteht, dann etwas verdünnte Schwefelsäure und erhitze zum Kochen. Nun werfe man Glaubersalzkrystalle hinein, bis unter fortgesetztem Kochen alles Zinnoxyd gefällt ist. Das Zinnoxydhydrat setzt sich leicht ab, und man kann die überstehende Flüssigkeit auf Zinngehalt prüfen, wenn man einige Tropfen der klaren Flüssigkeit mit Glaubersalzlösung in einem Probirröhrchen erhitzt. Sobald keine Trübung mehr entsteht, ist die Fällung beendigt. Man filtrirt, das ausgewaschene Zinnoxydhydrat wird geglüht und gewogen. In der filtrirten Flüssigkeit kann man das Kupfer nach Zusatz von essigsaurem Natron mit Jodkalium und unterschwefligsaurem Natron bestimmen.

Die gewöhnliche Trennungsmethode des Zinns durch Salpetersäure ist bei weitem weniger genau und leicht, weil sie ein kupferhaltiges Zinnoxyd liefert und eine langweilige Abdampfung erfordert.

1 Grm. von einem Drehspan einer Kanone aus der Geschützgiesserei zu Spandau wurde in Salzsäure und Salpetersäure gelöst, mit Ammo-

niak etwas abgestumpft, dann wenig Schwefelsäure und viel Glaubersalz unter Erhitzen zugesetzt und das Zinnoxyd gefällt. Dasselbe wurde ausgewaschen und geglüht. Es wog 0,110 Grm. = 0,0864776 Grm. Zinn. Das Filtrat wurde mit Ammoniak bis zur bleibenden Trübung, dann mit Essigsäure bis zur Klärung versetzt, dann mit überschüssigem Jodkalium in einer Stöpselflasche 1 Stunde hingestellt. Zum Aufheben der blauen Farbe nach Stärkezusatz wurden 144 CC. $^2/_{10}$ unterschwefligsaures Natron verbraucht. Diese entsprechen 144 × 0,006336 = 0,912384 Grm. Kupfer.

Es sind also erhalten worden 0,912384 Grm. Kupfer,
0,0864776 „ Zinn,
0,9988616 Grm.

statt 1 Grm.

Metallisches Zink.

§. 193. Die Untersuchung des metallischen Zinks hat ein besonderes Interesse für den analytischen Chemiker, welcher sich desselben bedient, um Eisenoxydsalze zu Oxydul zu reduciren und um Kupfer im metallischen Zustande zu fällen. Es interessirt ihn deshalb zumeist der Gehalt des Zinks an Eisen und der in Salzsäure unlösliche Rückstand.

Zur Untersuchung des Zinks darf man keine zu kleine Menge dieses Metalles anwenden, weil seine Verunreinigungen nur sehr wenig betragen, und deshalb bei kleinen Mengen kaum nachzuweisen sind.

Man wäge 5 oder 10 Grm. des Metalles genau ab, und löse es in reiner Salzsäure oder destillirter Schwefelsäure. Gemeine Schwefelsäure ist nicht anzuwenden, weil ihr Gehalt an Eisen sich zu dem des Zinks addiren würde. Um den Sauerstoff der Luft abzuhalten, lässt man das entweichende Wasserstoffgas durch eine Glasröhre in Wasser streichen. Es füllt sich deshalb das Glas, worin die Lösung stattfindet, bald mit Wasserstoffgas an, und jede Oxydation des Eisenoxyduls nach geschehener Lösung ist vermieden. Sobald alle Entwickelung von Gas aufgehört hat, öffnet man das Glas, füllt es mit ausgekochtem Wasser an und lässt absetzen. Die ausgeschiedenen Metalltheilchen setzen sich leicht und rasch zu Boden. Man giesst in ein reines Glas ab, spült noch einigemal unter Absetzenlassen ab, und vereinigt die abgegossenen Flüssigkeiten. Nun fügt man Chamäleon aus einer sehr engen Pipette hinzu, bis rothe Färbung eintritt. Hat man keine Pipette, welche 100tel CC. ablesen lässt, so bereitet man sich durch Verdünnung ein sehr schwaches Chamäleon, und bestimmt den Werth eines Tropfens, indem man genau 1 oder

2 CC. abtröpfeln lässt und die Zahl der Tropfen bemerkt. Man erhält dann den Werth eines Tropfens in Brüchen des Cubikcentimeters. Zugleich bestimmt man den chemischen Werth des Chamäleons, indem man den Titre in gewöhnlicher Art nimmt, durch Eintröpfeln in die Lösung von 1 oder 0,7 Grm. schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak.

Beim Eintröpfeln bis zum Rothwerden der Flüssigkeit muss man den letzten Tropfen abzählen. Gesetzt, man hätte 12 Tropfen Chamäleon verbraucht, so sind nur 11 anzurechnen; diese werden mit dem bekannten Werthe eines Tropfens multiplicirt und geben die CC. Chamäleon, diese wieder mit dem Tagestitre des Chamäleons dividirt geben die Menge des Eisendoppelsalzes, und dieses durch 7 dividirt giebt den Werth an metallischem Eisen.

Um nun auch die Menge und annähernd die Zusammensetzung des Rückstandes zu erfahren, giesst man den kleinen Metallschwamm in ein leichtes Porzellantiegelchen, zieht das Wasser mit einer Pipette sorgfältig ab, lässt die letzten Tropfen durch Filtrirpapier aufsaugen und trocknet den Tiegel sammt Inhalt an einem warmen Orte. Man lässt ihn über Chlorcalcium erkalten, setzt ihn rechts auf die Wage und bringt ihn mit Messingfeile ins Gleichgewicht. Jetzt nimmt man den Metallrückstand heraus, indem man ihn loskratzt und auf ein Uhrglas schüttet, möglichst ohne Verlust. Den Tiegel reinigt man mit reinem Leinen, setzt ihn auf die Wage und bestimmt seinen Gewichtsverlust durch Auflegen der kleinen Gewichte. Man erfährt so den Werth des Gewichtes direct und durch doppelte Wägung.

Auf den Metallrest giesst man einige Tropfen reiner Salpetersäure. Etwaige Anwesenheit von Kupfer bemerkt man durch eine bläuliche Farbe, Zinn durch Bildung eines weissen Niederschlages. Man erhitzt gelinde bis zur Trockne. Dann weicht man mit destillirtem Wasser auf, und giesst sorgfältig von dem Absatze ab.

Die abgegossene Flüssigkeit enthält das Blei als neutrales salpetersaures Blei. Man setzt neutrales chromsaures Kali hinzu, bis die überstehende Flüssigkeit deutlich gelb erscheint. Der Absatz ist chromsaures Bleioxyd, einer der unlöslichsten Niederschläge, welche es giebt. Man lässt klar absetzen, giesst ab, wiederholt dies einigemal, bis die ablaufende Flüssigkeit farblos ist. Nun wägt man 0,5 Grm. schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak ab, fügt es zu dem Niederschlage, setzt etwas Salzsäure zu und schüttelt fleissig um. Nach wenigen Augenblicken ist vollkommene Entfärbung, meistens auch Lösung eingetreten. Man verdünnt mit Wasser und titrirt den Rest des Eisensalzes mit Chamäleon.

Aus dem Tagestitre des Chamäleons weiss man den Werth von 0,5 Grm. Eisensalz in Chamäleon. Zieht man die eben verbrauchte Menge von dem Tagestitre ab, so erhält man als Rest die CC. Chamäleon, welche dem chromsauren Blei entsprechen.

Da 2 At. Chromsäure 3 At. Sauerstoff abgeben, diese aber 6 At. Eisendoppelsalz oxydiren, so sind 3 At. Eisendoppelsalz = 1 At. Chromsäure = 1 At. Bleioxyd oder Blei.

Demnach sind 3 $\times$ 196 oder 588 Eisensalz = 103,57 Blei,
also Eisensalz $\times$ 0,17614 = metallisches Blei.

Zur Prüfung der Methode wurde folgende Analyse gemacht.

5 Grm. Zinkmännchen von Stolberg wurden in reiner Salzsäure gelöst. Ein Rückstand war nicht sichtbar, also auch nicht zu wägen. Die Lösung wurde mit einem verdünnten Chamäleon aus einer Pipette titrirt, an welcher 100tel CC. abzulesen waren. Es wurden genau 0,9 CC. Chamäleon verbraucht.

Titre: 0,1 Grm. Eisensalz = 5,8 CC. Chamäleon. Danach sind 0,9 CC. $= \frac{0,9 \times 0,1}{5,8} = 0,01551$ Grm. Eisensalz, und da der siebente Theil von diesem Salze Eisen ist, gleich 0,00221 Grm. Eisen, welche in 5 Grm. Zink enthalten waren. Dies macht 0,0442 Proc.

5 Grm. Zink von der Sternerhütte bei Linz am Rhein, in destillirter verdünnter Schwefelsäure gelöst, erforderten 2,5 CC. Chamäleon (Titre: 0,2 Grm. Eisensalz = 11,35 CC. Chamäleon); danach sind die 2,5 CC. Chamäleon = 0,044 Grm. Eisensalz = 0,0063 Eisen in 5 Grm. Zink = 0,126 Proc.

Der im Porzellantiegel getrocknete Metallschwamm wog 0,107 Grm. = 2,14 Proc. Er wurde in Salpetersäure gelöst, zur Trockne abgedampft, wo sich eine reichliche Krystallisation von salpetersaurem Bleioxyd zeigte. Dieses in warmem destillirten Wasser gelöst gab mit chromsaurem Kali eine reichliche Fällung von hochgelbem chromsauren Bleioxyd. Es wurde ausgewaschen, mit Salzsäure versetzt und Eisensalz aus einem tarirten Gefässe hinzugefügt. Es waren 2,882 Grm. Eisensalz zugegeben worden. Zur Messung des überschüssigen Eisensalzes wurde so viel Chamäleon verbraucht, dass es nach dem Tagestitre 2,6145 Grm. Eisensalz repräsentirte. Das vom chromsauren Bleioxyd oxydirte Eisensalz betrug also 2,882 — 2,6145 = 0,2675 Grm., und dieses mit 0,1761 multiplicirt giebt 0,047 Grm. Blei = 0,94 Proc.

Es enthält also dieses Zink beinahe 1 Proc. Blei.

Zinkerze.

§. 194. Die Aufschliessung und Vorbereitung zur Analyse richtet sich nach der Methode der Bestimmung, die man wählt. Von den maassanalyti-

schen Methoden ist die Fällung der ammoniakalischen Zinklösung mit Schwefelnatrium die bequemste und sicherste, und man richtet darnach die Aufschliessung ein. Von Erzen sind in Erwägung zu ziehen: 1. Galmei, 2. gerösteter Galmei, 3. Blende. Die Aufschliessung ist für alle dieselbe.

Man wäge 1 Grm. feines Erzpulver ab und löse es durch Erhitzen mit Salzsäure, wobei Kohlensäure oder Schwefelwasserstoff entweicht. Während die Flüssigkeit noch auf der Flamme steht, füge man Salpetersäure oder etwas chlorsaures Kali hinzu, bis sicherlich alles Eisenoxydul in Eisenoxyd verwandelt ist. Um dies zu erkennen, könnte man ein Körnchen Kaliumeisencyanid in einem Glase lösen und mit Tropfen dieser Lösung einen Betupfungsversuch auf einem Porzellanteller machen, wobei keine blaue Farbe entstehen darf. Bei geröstetem Galmei findet dies gewöhnlich sogleich ohne Salpetersäure statt, doch ist es sicherer, sich diese Gewissheit zu verschaffen. Es muss jetzt das Eisenoxyd von dem Zinkoxyd geschieden werden. Dies kann in einer Operation nur durch essigsaures Natron geschehen.

Man setze der sauren Lösung erst essigsaures Natron zu, und dann tropfenweise kohlensaures Natron oder Ammoniak, bis die rothe Farbe des essigsauren Eisenoxyds sichtbar wird, alsdann erhitze man zum Kochen. Ehe man filtrirt, muss die Scheidung vollkommen stattgefunden haben, und die farblose klare Flüssigkeit über dem ausgeschiedenen Eisenoxyd stehen. So lange die Flüssigkeit noch trübe ist und sich nicht klärt, enthält sie gelöstes Eisenoxyd und lässt sich schwer filtriren. Wenn die Essigsäure noch zu stark vorwaltet, findet die Scheidung nicht vollkommen statt; man muss alsdann noch einige Tropfen Ammoniak zusetzen, bis die Abscheidung eintritt. Die Flüssigkeit muss noch sauer sein, was man durch Eintauchen eines Glasstabes und Betupfen von blauem Lackmuspapier erkennt. Es wird nun filtrirt und ausgewaschen. Das Filtrat wird mit Ammoniak versetzt, bis die entstandene weisse Fällung sich wieder gelöst hat, und nun mit titrirtem Schwefelnatrium das Zink gemessen.

Zur Titrestellung wendet man eine Flüssigkeit an, welche im Litre 10 Grm. Zink, also im CC. 0,01 Grm. Zink enthält. Man löse 10 Grm. Zinkmännchen oder destillirtes Zink in Schwefelsäure auf, versetze mit Ammoniak bis zum Auflösen der entstandenen Fällung und fülle bei 14^0 R. bis zur Marke der Litreflasche an.

Wo viele Zinkerze zu untersuchen sind, richte man eine Bürette für diese Zinklösung ein. Man lasse 50 CC. = 0,5 Grm. Zink auslaufen, und messe sie mit Schwefelnatrium aus, bis die schwarze Linie erscheint. Nun lasse man von derselben Zinklösung aus der Bürette tropfenweise zufliessen, bis die schwarze Linie eben aufhört zu erscheinen. Gesetzt man habe auf 50 CC. Zinklösung 54 CC. Schwefelnatrium verbraucht, und dann noch 2,5 CC. Zinklösung, um den schwarzen Strich verschwinden zu machen, so sind im Ganzen 0,525 Grm. Zink = 54 CC. Schwefel-

natrium gefunden worden, oder 1 CC. Schwefelnatrium $= \frac{0,525}{54} = 0,00972$ Grm. Zink.

Diese Art, mit der Zinklösung rückwärts die eingetretene Reaction wieder aufzuheben, hat mehrere Vorzüge. Erstlich ist nun kein überschüssiges Schwefelnatrium verbraucht, welches nach dem Volum der Flüssigkeit wandelbar ist, sondern eine dem Zink genau entsprechende Menge; und zweitens kann man jede auch etwas überstürzte Analyse vollkommen wieder in Ordnung bringen. Da man bei einer Analyse die zu verbrauchende Menge Zinklösung voraus nicht kennt, so würde die Operation sehr zeitraubend werden, wenn man für jeden kleinen Zusatz eine Betupfung machen wollte. So aber sieht man vom Anfang eine Zeit lang noch an der Oberfläche die Bildung von neuem Schwefelzink, und wenn dies anfängt undeutlich zu werden, geht man mit Zusetzen von 2 CC. Schwefelnatrium vorwärts, bis die schwarze Linie eintritt, und dann mit Zinklösung rückwärts, bis sie eben wieder verschwindet. Eigentlich ist auch diese Methode nothwendig; denn wenn die schwarze Linie nicht bei tropfenweisem Zusatz eintritt, so kann man nicht genau wissen, um wie viel man den eigentlichen Fällungspunkt überschritten hat. So aber wird jede Analyse und jede Titrestellung in gleicher Art ausgeführt und corrigirt. Den Zinkgehalt der zugesetzten Zinklösung zieht man von der aus dem Schwefelnatrium berechneten Menge ab.

Um die Filtration zu vermeiden, kann man 2 Grm. Zinkerz auflösen, fällen und in einer 200 CC. Flasche bis an die Marke anfüllen, dann absetzen lassen und davon 100 CC. abgiessen.

Auf den Zinkhütten wird die Scheidung des Zinks vom Eisenoxyd gewöhnlich durch Ammoniak bewirkt. Diese Methode ist jedoch fehlerhaft, weil sich ein Theil Zinkoxyd mit dem Eisenoxyd verbindet, das durch Ammoniak nicht ausgezogen werden kann. Das Schlimmste ist jedoch der Umstand, dass die Menge des zurückgehaltenen Zinkoxyds von ihrem Verhältniss zum Eisenoxyd abhängig ist. Bei sehr schwachen Galmeien, die zum grössten Theil aus Eisenoxyd bestehen, kann der grösste Theil des Zinkoxyds im Eisenoxyd stecken bleiben, und bei gewöhnlichen Galmeisorten mit 50 Proc. Zinkgehalt kann der Verlust 3 bis 4 Proc. Zink betragen. Wenn man das zuerst ausgefällte Eisenoxyd noch einmal in Salzsäure löst und mit Ammoniak fällt, so giebt das Filtrat mit Schwefelnatrium bedeutende Niederschläge. Bei einem Galmei, wo auf das erste Filtrat 50,4 CC. Schwefelnatrium gebraucht wurden, mussten zu der zweiten Fällung noch 4,6 CC. Schwefelnatrium verwendet werden. Das Schwefelnatrium war der Zinklösung äquivalent gestellt. Es betrug also das zurückgehaltene Zink 4,6 Proc. des Erzes und $\frac{4,6 \times 100}{50,4 + 4,6} = 8,36$ Proc. des vorhandenen Zinkgehaltes.

Wir haben bis jetzt nur die Bestimmung des Zinks im Auge gehabt. Will man auch das Eisen bestimmen, so hat man das ausgewaschene Oxyd

nur vom Filtrum abzuspülen, das Filtrum mit Salzsäure auszuziehen, alles Eisenoxyd zu lösen und nach einer der bekannten Arten zu bestimmen.

Enthalten die Zinkerze Kupfer, so löst man eine grössere Menge in Salzsäure mit chlorsaurem Kali, scheidet das Eisenoxyd nach obiger Methode mit essigsaurem Natron ab, filtrirt und fällt das Kupfer mit metallischem Zink. Man bestimmt das Gewicht des getrockneten Kupfers.

Auch kann man das Kupfer durch Jodkalium und unterschwefligsaures Natron bestimmen.

Mit Bleiglanzgehalt.

Nicht selten ist die Blende sehr bleihaltig, oder richtiger mit Bleiglanz durchsetzt, so dass man mechanisch nicht trennen kann. Zur Bestimmung des Zinks muss das Blei abgeschieden werden.

Man sättigt die Lösung in Salz- und Salpetersäure mit kohlensaurem Natron, bis die ersten Eisenoxydflocken erscheinen, dann setzt man reichlich von einer Lösung von schwefelsaurem Kali oder Natron zu und filtrirt nach einiger Zeit. Die durchgelaufene Flüssigkeit versetzt man mit essigsaurem Natron, kocht, filtrirt und bestimmt das Zink wie oben.

Will man Eisen und Blei bestimmen, so muss man erst die Blendelösung filtriren, und dann mit Glaubersalzlösung fällen. Man erhält das schwefelsaure Bleioxyd allein, welches man dem Gewichte nach bestimmt. Aus dem Filtrat fällt man das Eisenoxyd mit kohlensaurem und essigsaurem Natron und Kochen. Das ausgewaschene Eisenoxyd vom Filtrum mit warmer verdünnter Salzsäure gelöst, ausgewaschen und durch Zink reducirt, giebt mit Chamäleon den Eisengehalt.

Im Filtrate vom Eisenoxyd bestimme man das Zink wie oben.

Ist Kupfer vorhanden, so kann man es aus einer neuen Probe durch Zink fällen und nach Gewicht bestimmen.

Geröstete Blende, welche immer einen Theil unzersetzte enthält, kann man auf beide Gehalte analysiren. Man zieht mit starker Essigsäure alles Zinkoxyd aus und bestimmt es mit Ammoniak und Schwefelnatrium. Den Rückstand behandelt man wie frische Blende und bestimmt seinen Zinkgehalt allein.

Die Methode von Schmidt, aus dem geglühten Galmei das Zinkoxyd allein durch ein Gemenge von reinem und kohlensaurem Ammoniak auszuziehen, ist nicht zuverlässig. Die Cohäsion des geglühten Oxyds tritt der schwachen Affinität des flüchtigen Ammoniaks entgegen. Aus den sehr lange behandelten Erzpulvern konnte mit Salzsäure in den meisten Fällen noch Zinkoxyd ausgezogen werden. Man hat kein rechtes Zeichen der vollständigen Ausziehung. Ein anderes Verfahren zur blossen Bestimmung des Zinks ist folgendes:

Man schliesst das Zinkerz mit reiner verdünnter Salpetersäure auf,

verdampft zur Trockne und erhitzt stark. Aus dem Reste zieht man mit Essigsäure das Zinkoxyd aus. Ist Blei vorhanden, so setzt man vor dem Trockenwerden etwas schwefelsaures Natron oder Schwefelsäure zu. Eisenoxyd und Mangan kommen in einen Zustand, der ihre Lösung in Essigsäure verhindert.

Argentan.

§. 195.

Im Argentan oder Neusilber sind drei Metalle mit einander verbunden, nämlich Kupfer, Zink und Nickel, welche sich sehr schwierig von einander trennen lassen. Ihre Oxyde sind isomorph, indem sie in gewissen Doppelsalzen mit schwefelsaurem Ammoniak und Kali ohne Veränderung der Krystallform sich vertreten können. Die vollkommensten Trennungen geschehen durch das ungleiche Verhalten zu Schwefelwasserstoff. Kupfer wird aus einer schwach sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff als Schwefelkupfer vollständig gefällt, Nickel und Zink nicht aus der mineralsauren Lösung. Dagegen wird Zink aus der essigsauren Lösung durch Schwefelwasserstoff als Schwefelzink gefällt, während Nickel nicht gefällt wird. Man sollte danach glauben, dass die Trennung dieser drei Metalle keine Schwierigkeit hätte; in der Wirklichkeit zeigt sich aber, dass die Trennung von Zink und Nickel aus der essigsauren Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht vollständig ist, und dass sich etwas Nickel als Schwefelnickel mitfällt (Rose's ausführliches Handbuch der anal. Chem. II, S. 984). Jedoch geschieht dies nicht immer, sondern wenn man sehr lange Schwefelwasserstoff einleitet. Unter Zugrundelegung dieser Thatsachen würde sich die Analyse des Argentans so gestalten: Man löst das Argentan in Salzsäure unter tropfenweisem Zusatz von Salpetersäure auf, indem man Sorge trägt, von letzterer Säure nicht zu viel zuzusetzen, verdünnt mit Wasser und fällt das Kupfer durch Schütteln mit Schwefelwasserstoffgas. Das ausgewaschene Schwefelkupfer bestimmt man auf eine beliebige Weise als Oxyd, oder nach Lösung und Fällung durch Zink als metallisches Kupfer.

Zu dem nach Schwefelwasserstoff riechenden Filtrate setzt man essigsaures Natron, um die freie Säure in Essigsäure zu verwandeln, und fährt mit Einleiten von Schwefelwasserstoff fort, bis das Zink gefällt ist. Man filtrirt vom Schwefelzink ab, welches man nun selbst weiter bestimmt.

Aus dem Filtrate kann man nach Verflüchtigung des Schwefelwasserstoffs das Nickeloxydul durch Aetzkali fällen, auswaschen und im geglühten Zustande wägen. Diese Methoden sind jedoch nur die gewöhnlichen gewichtsanalytischen, und es ist dadurch für die Technik nichts gewonnen, welche auf leichtere Weise und mit geringerem Zeitverlust analytische

Resultate zu erhalten benöthigt ist. Herr Hermann Maste in Iserlohn hat sich vielfach damit beschäftigt, die Methoden der Maassanalyse auf die Zersetzung des Neusilbers anzuwenden, und hierbei manche schätzenswerthe Beobachtungen gemacht, deren Resultate zum Theil auch negativer Natur sind. Er fand zunächst, dass, wenn man Zink und Nickel beide durch Schwefelwasserstoff als Schwefelmetalle fällt, diese sich nicht durch verdünnte Salzsäure von einander trennen lassen, was man aus ihrem Verhalten einzeln hätte vermuthen können.

Er fand ferner, dass, wenn man die gefällten Oxyde in Cyankalium löst, durch Schwefelnatrium allerdings ein Niederschlag von Schwefelzink entsteht, dass aber bei Weitem nicht alles Zink auf diesem Wege gefällt wird. Ebenso wenig gelang die von Wöhler vorgeschlagene Methode, die Oxyde in Cyanwasserstoffsäure zu lösen und das Zink mit Schwefelnatrium oder Schwefelkalium zu fällen. Wenn man das Filtrat vom Schwefelzink erhitzt, so trübt es sich von Neuem und lässt nochmals Schwefelzink von körniger Consistenz fallen. Man ist der vollständigen Fällung des Zinks gar nicht sicher. Ebenso fand er, dass das mit unterchlorigsaurem Natron niedergeschlagene schwarze Nickeloxyd in seiner Zusammensetzung schwankend ist und deshalb oxydometrisch mit Eisendoppelsalz gemessen unrichtige Resultate giebt.

Um nun die einzelnen Methoden auf die Richtigkeit ihrer Resultate zu prüfen, analysirte er ein Argentan auf gewichtsanalytischem Wege, und verglich nun mit diesen Resultaten die durch die anzuwendenden Maassmethoden erhaltenen Resultate. Es wurden demnach 2,016 Grm. Argentan abgewogen, in Salpetersäure gelöst, woraus sich kein Zinnoxyd abschied, darauf mit Schwefelsäure behufs der Bestimmung des Bleies zur Trockne eingedampft, wieder gelöst, filtrirt, das Kupfer mit Schwefelwasserstoff gefällt, und nach dem Filtriren und Aussüssen mit Schwefelwasserstoff aus der essigsauren Lösung das Zink ausgeschieden und in üblicher Weise die Oxyde gefällt, geglüht und gewogen. Es wurden erhalten:

		Procent
Kupfer	1,2356 Grm.	61,29
Zink	0,5333 „	26,45
Nickel	0,2537 „	12,58
Blei	0,0072 „	0,35
	2,0298 Grm. statt 2,016;	100,67 statt 100.

Nun wurden zur Titriranalyse 4,008 Grm. desselben Argentans gelöst, und die Lösung zu 300 CC. verdünnt und dann folgendermaassen verfahren:

1. Aus 50 CC. wurde das Kupfer mittelst Eisendrahts gefällt, getrocknet und gewogen; es ergab sich 0,4035 Grm. statt 0,409 Grm.

2. Aus 50 CC. durch Zink das Kupfer gefällt gab 0,418 Grm. statt 0,409 Grm.

3. Aus 50 CC. mit Schwefelwasserstoff das Kupfer gefällt, und nach-

her aus der essigsauren Lösung das Zink mit Schwefelwasserstoff. Das Schwefelzink aus essigsaurem Natron bestimmt gab 0,107 Grm. Zink statt 0,176 Grm.

4. 50 CC. wurden mit unterchlorigsaurem Natron und Aetzkali gefällt, und das Nickeloxyd mit Eisendoppelsalz gemessen. Es ergab sich 0,067 Grm. Nickel statt 0,084 Grm.

Eine Wiederholung derselben Analyse gab ebenso schlecht stimmende Zahlen, weshalb diese Methoden aufgegeben wurden. Dies bewog Herrn Maste, über ein anderes Verfahren nachzusinnen, und er fiel auf die constante Verbindung von Kleesäure und Nickeloxydul, welche bei Abwesenheit freier Mineralsäuren nicht nur in Wasser, sondern auch in freier Kleesäure und Essigsäure ganz unlöslich ist. Leider verhalten sich Kupfer- und Zinkoxyd ganz ähnlich zu Kleesäure wie das Nickeloxydul, weshalb man auch die Kleesäure nicht dazu gebrauchen kann, das Nickel von den beiden anderen Metallen zu trennen, sondern nur um zu bestimmen, wenn bereits die anderen Metalle getrennt sind. Es muss deshalb das Kupfer zuerst aus der sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff und das Zink aus der essigsauren Lösung ebenfalls durch Schwefelwasserstoff getrennt sein. Um aber die grosse Menge freier Mineralsäure, welche durch die Lösung des Argentans ins Spiel kam, zu entfernen, wurden Nickel und Zink kochend durch kohlensaures Natron gefällt, ausgewaschen und dann in Essigsäure gelöst, worin sich die kohlensauren Salze leicht lösen. Aus der essigsauren Lösung wird das Zink mit Schwefelwasserstoff gefällt, und aus dem Filtrat vom Schwefelzink, nachdem es etwas eingedampft ist, das Nickeloxydul durch freie Kleesäure gefällt. Da das kleesaure Nickeloxydul mit kleesauren Alkalien lösliche Doppelverbindungen einzugehen scheint, so hat man kleesaure Salze zur Fällung zu vermeiden. Im ersten Augenblicke des Zusatzes der Kleesäure bemerkt man keine Fällung, allein nach einiger Zeit trübt sich die Flüssigkeit und es setzt sich ein hellgrünes Pulver ab. Erwärmung und Umschütteln befördern den Absatz. Die grüne Farbe der Flüssigkeit wird immer heller, indem sie an den Niederschlag übertritt, und endlich ist die Flüssigkeit ganz farblos. Es ist zweckmässig, längere Zeit unter öfterem Umschütteln stehen zu lassen. Die abfiltrirte Flüssigkeit ist ganz frei von Nickel, indem sie mit Schwefelammonium gar keine Färbung giebt. Der Niederschlag ist dicht und lässt sich leicht durch ein Filtrum trennen. Im Aussüsswasser ist er ganz unlöslich. Man spritzt ihn vom Filtrum herunter in ein Becherglas, setzt etwas Salzsäure zu, erwärmt bis zu 40° R. (50° C.) und bestimmt die Kleesäure mit Chamäleon. Die Cohäsion des kleesauren Nickeloxyduls ist so gross, dass es sich selbst in Mineralsäuren sehr wenig löst, und dass deshalb auch das Chamäleon nur allmälig auf die Kleesäure wirken kann, wie nämlich das Salz nach der Zerstörung der gelösten Kleesäure selbst zur Lösung gelangt. Die Titrirung der Kleesäure im kleesauren Nickeloxydul geht entschieden langsamer, als die des kleesauren Kalkes. Maste fand die Resultate sehr genau, indem

der Niederschlag von gleichem Volum Normalkleesäure- und Normalnickellösung eben so viel Chamäleon erforderte, als die Normalkleesäure für sich allein.

Obschon dies eine maassanalytische Bestimmung des Nickels ist, so ist damit für die Technik doch nicht viel gewonnen, weil das Austitriren des kleesauren Nickeloxyduls so viel Zeit wegnimmt und in seiner Erscheinung nicht sehr klar ist, da die Flüssigkeit noch trübe von Niederschlag und zugleich roth von Chamäleon sein kann.

Man könnte vielleicht eben so rasch das ausgewaschene kleesaure Nickeloxydul durch Glühen im offenen Platintiegel in Oxydul verwandeln und dann dem Gewichte nach bestimmen. Somit müsste es noch ferneren Versuchen vorbehalten bleiben, bei der Analyse des Argentans eine leichte und sichere Methode zu entdecken.

Chlorsilber.

§. 196. Man zersetzt das Chlorsilber mit reinem Zink, filtrirt und wäscht aus. Im Filtrate stumpft man die freie Säure mit reinem kohlensauren Natron ab, bis die ersten Flocken kohlensauren Zinkoxyds bleibend niederfallen. Man setzt chromsaures Kali zu und bestimmt den Chlorgehalt mit Zehntel-Silberlösung.

Das metallische Silber kann man wägen, oder man löst es in Salpetersäure, dampft zur Trockne ab, und bestimmt das Silber mit Zehntel-Kochsalzlösung, chromsaurem Kali und zuletzt mit Zehntel-Silberlösung.

Chromeisenstein.

§. 197. Dieses Mineral, welches der Rohstoff zu den im Handel vorkommenden chromsauren Salzen ist, kann leicht auf seinen Gehalt an Chrom und Eisen geprüft werden. Zunächst bedarf es einer äusserst feinen Pulverisirung, welche im Achatmörser geschehen muss, ehe man mit der Aufschliessung vorgeht. Diese findet im Platin- oder Silbertiegel statt. Im Platintiegel wendet man kohlensaures Natron, im Silbertiegel Aetzkali oder Natron an. Nach beiden Weisen kann man das Mineral vollständig aufschliessen. Was durch das Aetzkali an chemischer Kraft geleistet wird, kann im Platintiegel durch die höhere Temperatur ersetzt werden.

Das Chrom geht als Chromsäure in Lösung. Die Chromsäure wird nach S. 206 am leichtesten durch das Eisendoppelsalz bestimmt. Man übersättigt die filtrirte, verdünnte und erkaltete Lösung des chromsauren Kalis mit Schwefelsäure, und wirft aus einem tarirten und mit Eisendoppelsalz gefüllten Gefässe mit einem Löffelchen kleine Mengen dieses Salzes in die saure chromsaure Lösung, bis die Farbe durch viele Abstufungen von Gelb, Braun und Grünlichbraun in reines Smaragdgrün übergegangen ist. Man bestimmt nun auf der Wage durch zugelegte Gewichte die Menge des verbrauchten Doppelsalzes. Da es aber jedenfalls in einem kleinen Ueberschuss angewendet worden, so bestimmt man diesen durch Chamäleon. Die verbrauchten CC. durch den Tagestitre dividirt geben das überschüssige Eisensalz, welches, von der angewendeten Menge abgezogen, das zur Reduction der Chromsäure gebrauchte giebt. Dieses mit 0,0659 multiplicirt giebt Chromoxyd, als welches das Chrom im Chromeisenstein enthalten ist.

Noch sicherer kann man eine beliebige Eisenvitriollösung anwenden, die mit zehnteldoppeltchromsaurem Kali titrirt ist. Man erhält alsdann den Werth der chromsauren Lösung in doppeltchromsaurem Kali ausgedrückt.

Das auf dem Filtrum übriggebliebene Eisenoxyd löst man kochend in starker und reiner Salzsäure, indem man das Filtrum auf dem Trichter mit der erhitzten Salzsäure übergiesst, und das Filtrat allenfalls, unter Zuziehung eines zweiten Untersetzglases, nochmals erwärmt aufgiesst, bis sich alles auf dem Filtrum gelöst hat, was überhaupt löslich ist. Häufig bleibt etwas unaufgeschlossenes Pulver von Chromeisenstein übrig. Nach Einäscherung des Filters kann man dieses Pulver rein erhalten, im Achatmörser frisch zerreiben und einer neuen Aufschliessung unterwerfen.

Das abfiltrirte Eisenchlorid nach Aussüssung des Filters wird auf Zink gegossen, zu Chlorür reducirt und dies mit Chamäleon bestimmt. Die verbrauchten CC. Chamäleon werden nach dem Tagestitre auf schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak reducirt, und dies mit 0,1836 multiplicirt giebt Eisenoxydul in Grammen, als welches das Eisen im Chromeisenstein enthalten ist.

Magneteisen.

§. 198. 1 Grm. sehr feines Pulver wird in einer weiten Probirröhre mit starker reiner Salzsäure übergossen, und sogleich durch einige Körnchen doppelt-kohlensaures Natron die atmosphärische Luft entfernt. Man setzt sogleich eine gebogene Glasröhre auf, welche mit dem anderen Ende in reines Wasser taucht. Das Gemenge wird mit einer kleinen Flamme erwärmt, indem die Probirröhre schief in einem Retortenhalter befestigt

ist. Zuletzt erhitzt man bis zum Kochen, wodurch sich alles in Salzsäure Lösliche vollständig auflöst. Man zieht die Flamme zurück und lässt das vorgelegte Wasser zurücksteigen, wodurch die Flüssigkeit ohne Luftzutritt verdünnt und abgekühlt wird. Man giesst die Lösung in viel reines Wasser, setzt etwas Schwefelsäure zu und bestimmt den Eisenoxydulgehalt mit Chamäleon oder doppelt-chromsaurem Kali in bekannter Weise.

Eine gleiche Menge Magneteisensteinpulver wird in derselben Röhre in Salzsäure gelöst, wobei der Zusatz von doppelt-kohlensaurem Natron wegbleiben kann. Nach vollständiger Lösung lässt man das Wasser zurücktreten, giebt die Flüssigkeit auf reines Zink, lässt das Eisenoxyd zu Oxydul reduciren und bestimmt nun den ganzen Eisengehalt.

Beispiel. 1 Grm. Magneteisenpulver wurde in Salzsäure gelöst und mit Chamäleon gemessen. Es wurden gebraucht 28,2 CC. (Titre: 1 Grm. Eisensalz = 15,2 CC.). Diese 28,2 CC. Chamäleon sind also $= \frac{28,2}{15,2} = 1,8552$ Grm. Eisensalz und darin sind $\frac{1,8552}{7} = 0,265$ Grm. Eisen = 0,3407 Grm. Eisenoxydul = 34,07 Proc.

1 Grm. Magneteisenstein wurde in Salzsäure gelöst, mit Zink reducirt und mit Chamäleon gemessen. Es wurden verbraucht 76,8 CC. vom selben Titre.

Hiervon gehen ab obige 28,2 CC. vom Oxydul, es bleiben also 48,6 CC. auf Oxyd zu berechnen. $\frac{48,6}{15,2}$ sind = 3,197 Grm. Eisensalz, davon der siebente Theil oder 0,4567 Grm. sind das Eisen des Oxyds. Da 28 Eisen = 40 Eisenoxyd sind, so stellen diese 0,4567 Grm. Eisen 0,65242 Grm. Eisenoxyd vor = 65,242 Proc.

Wir haben also	34,07	Proc. Eisenoxydul,
	65,242	„ „
Summa	99,312	Proc. Eisenoxydul.

Diese Analyse stimmt am meisten mit der Formel $5 Fe_2O_3 + 6 FeO$, welche 64,92 Proc. Eisenoxyd verlangt. Die Formel $Fe_2O_3 + FeO$ verlangt 68,965 Proc. Oxyd und 31,034 Proc. Oxydul.

Die Hüttenmänner wollen nur den ganzen Gehalt an Eisen wissen. Dazu dient die obige Zahl 76,8 CC. Chamäleon bei dem durch Zink reducirten Erz. Diese durch 15,2 dividirt geben 5,052 Grm. Eisensalz, und davon $^1/_7$ ist gleich 0,7217 Grm. 72,17 Proc. metallischem Eisen.

Spatheisenstein.

§. 199. Das feine Pulver wird in Salzsäure gelöst unter Vertreibung der Luft aus dem Glase und dann sogleich mit Chamäleon gemessen. Reine Spatheisensteine gaben, mit Zink behandelt, dieselbe Zahl, wie ohne dies.

Es kann noch Mangan, Kalk und Bittererde darin enthalten sein, deren Bestimmung verlangt wird.

Man oxydirt die salzsaure Lösung unter Erwärmung mit tropfenweise zugesetzter Salpetersäure und kocht das Stickoxydgas ab. Man verdünnt etwas und setzt kohlensaures Natron zu, bis das erste Eisenoxyd gefällt wird. Nun setzt man essigsaures Natron zu und fällt das Eisenoxyd durch Kochen. Filtration.

Aus dem Eisenoxyd auf dem Filtrum kann man durch Lösen in Salzsäure und Behandeln mit Zink auch das Eisen bestimmen.

Das Filtrat versetzt man mit unterchlorigsaurem Natron, vermischt und lässt bedeckt 24 Stunden stehen, wodurch das Mangan als Oxydhydrat gefällt wird. Dieses kann man mit Eisendoppelsalz und Chamäleon bestimmen.

Aus dem Filtrate vom Manganoxydhydrat kann man den Kalk durch Kleesäure fällen und mit Chamäleon bestimmen, aus dem Filtrate vom kleesauren Kalk die Bittererde mit phosphorsaurem Ammoniak fällen und nach Gewicht bestimmen.

Alaunerde.

§. 200. Die Alaunerde ist ein erdiges Gemenge von fein vertheiltem Schwefelkies, Thon und Braunkohle.

Man pulverisirt die zu untersuchende Probe, trocknet sie im Wasserbade oder im Sandbade bei 110° C., bringt die Substanz in ein weithalsiges, mit gut schliessendem Stopfen versehenes Glas, aus welchem man die einzelnen Proben abwägt.

1. Bestimmung des Schwefels.

Man vermischt 1 Grm. Alaunerde mit 5 bis 6 Grm. eines Gemenges von gleichen Atomen reinen kohlensauren Kalis und Natrons (etwa 4 Thle. kohlensaures Kali und 3 Thle. kohlensaures Natron) und 1 Grm. chlorsauren Kalis; dieses Gemenge erhitzt man in einem Platintiegel, bis es mit merkbarem Zischen (Kohle) anfängt, zersetzt zu werden. Man vermindert das Feuer, bis dies vorüber ist, hebt den Deckel ab und giebt in das schwärzliche Gemenge kleine Mengen chlorsaures Kali, bis die Masse eine rothbraune Farbe angenommen hat. Die Masse schäumt

etwas auf, spritzt aber nicht. Gegen Ende giebt man starkes Feuer, damit alles ruhig fliesse. Der Tiegel sammt Inhalt wird in heisses destillirtes Wasser gelegt, und nach der Auflösung filtrirt und vollkommen ausgesüsst. Nun wird die Bestimmung der Schwefelsäure durch gemessene Mengen Normal-Chlorbaryumlösung (S. 105) vorgenommen, nachdem man das kohlensaure Alkali eben mit reiner Salzsäure gesättigt hat. Es wird dann vollständig mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, filtrirt und der kohlensaure Baryt auf dem Filtrum mit Normalsalpetersäure (S. 84) bestimmt.

Die CC. Normal-Chlorbaryumlösung, weniger die CC. Normal-Salpetersäure, mit 0,016 (= $^1/_{1000}$ Atom Schwefel) multiplicirt, geben den Schwefel in Grammen, der in 1 Grm. Alaunerde enthalten ist.

2. Eisenbestimmung.

Das Filtrum aus der vorigen Operation, welches das Eisenoxyd von 1 Grm. Alaunerde enthält, wird getrocknet, im Platintiegel zu Asche verbrannt und dann im Tiegel in starker reiner Salzsäure das Eisenoxyd gelöst. Das Eisenchlorid wird mit Zink (S. 162) behandelt und mit Chamäleon gemessen, welches auf schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak titrirt ist.

3. Thonerdebestimmung. Mit der Eisenbestimmung vereinigt.

Man fällt die salzsaure Eisenlösung aus der vorigen Operation zuerst mit Ammoniak, wäscht aus, glüht und bestimmt das Gewicht von Eisenoxyd und Thonerde zusammen. Nun löst man die geglühte Masse in starker Salzsäure und bestimmt das Eisen allein mit Zink und Chamäleon und zieht das Eisenoxyd von dem Gesammtgewicht ab, wodurch man die Thonerde erhält. Oder man bestimmt die Thonerde allein, nach C. Mohr: Man verwandelt das Eisenchlorid in concentrirter Lösung durch Zusatz von Jodkalium und Kochen in Oxydul, übersättigt dann mit Aetzkali und Cyankaliumlösung, wodurch das Eisen in Blutlaugensalz übergeht. Ammoniak fällt dann nur die Thonerde allein.

4. Die organischen Bestandtheile.

Eine organische Analyse ist bei diesem Körper kaum angezeigt. Es genügt, wenn man die Summe der organischen Stoffe, die Braunkohle sind, bis auf ein Procent genau weiss.

Man wäge einige Grammen Alaunerde ab, bringe sie in einen Platintiegel und erhitze, bis keine Flamme oder Rauch mehr zwischen dem Deckel herausdringt. Nun lässt man einen sehr schwachen Strom Sauerstoffgas durch die Spitze eines Löthrohrs, welches mit dem Mundende durch eine Kautschukröhre mit dem Gasometer in Verbindung steht und mit der Spitze durch ein Loch eines aufgesetzten Deckels von Eisenblech geht, hineinströmen. Der Tiegel wird lebhaft glühend. Wenn er bei

äusserer Erhitzung und gelindem Sauerstoffstrom nicht stärker glüht, als in der Flamme selbst, so ist die Verbrennung beendigt. Es wird sehr wenig Sauerstoff verzehrt. Nach dem Erkalten bestimmt man den Gewichtsverlust. Derselbe ist jedoch etwas zu gross, weil der Schwefel verbrannt ist und an dessen Stelle weniger Sauerstoff getreten ist. Ohne Anwendung von Sauerstoff mischt man das Pulver mit einer gewogenen Menge ($^1/_4$ bis $^1/_2$) reinen und wasserleeren Eisenoxydes und glüht in einer flachen Platinschale. Das Eisenoxyd befördert die vollständige und rasche Oxydation (Graeger).

Den Schwefelgehalt kennt man aus der Analyse und ebenso den Eisengehalt. Man berechnet, wie viel das vorhandene Eisen Sauerstoff aufnimmt, um in Oxyd überzugehen; diesen zieht man vom Schwefel ab, und den Rest zieht man vom Glühverlust im Sauerstoff ab. Der letzte Rest giebt die organische Substanz.

Schwefel.

§. 201. Die Bestimmung des Schwefels in festen Schwefelmetallen geschieht am besten durch Ueberführen desselben in Schwefelsäure und Bestimmung der entstandenen Schwefelsäure. Zur Oxydation des Schwefels dient am besten chlorsaures Kali in Verbindung mit kohlensaurem Kali und Natron. Die Oxydation durch Salpeter giebt fast immer um 2 bis 3 Proc. zu hohe Resultate, weil die Gegenwart der Salpetersäure in dem unzersetzten Salpeter eine Fällung von salpetersaurem Baryt auf dem schwefelsauren veranlasst. Es wird dadurch mehr Baryt gefällt, als der Schwefelsäure entspricht; da die Bestimmung der Schwefelsäure auf maassanalytischem Wege eine Restmethode ist, so wird zu wenig Barytlösung abgezogen, also zu viel in Anrechnung gebracht. Man macht ein Gemenge von 1,5 Thln. reinem kohlensauren Kali, 1 Thl. kohlensaurem Natron und 2 Thln. chlorsaurem Kali. Mit diesem Gemenge mischt man das sehr fein gepulverte Schwefelmetall in einem Platintiegel und schmilzt bei aufgesetztem Deckel und langsam zunehmender Hitze, bis die Masse ruhig fliesst. Nach Bedürfniss kann man eine kleine Menge chlorsaures Kali nachwerfen. Der aussen gereinigte Tiegel wird in einer Porzellanschale mit gutem Ausguss mit destillirtem Wasser zusammengebracht und das Salzgemenge durch Erwärmen gelöst, dann filtrirt und ausgewaschen. Das Filtrat enthält schwefelsaures Alkali mit kohlensaurem gemischt. Man übersättigt schwach mit Salzsäure, fällt dann die Schwefelsäure mit bestimmten und überschüssigen Mengen von Normal-Chlorbaryumlösung, dann nach einigem Erwärmen vollends mit kohlensaurem Ammoniak und filtrirt. Der kohlensaure Baryt im Niederschlage wird mit Normal-Salpetersäure bestimmt und nach S. 81 berechnet.

Die Schwefelbestimmung gelingt ganz gut, wenn die Aufschliessung gelingt. Dies ist aber nicht immer der Fall. Es mögen hier noch einige specielle Anwendungen Platz finden.

1. Bleiglanz.

0,5 Grm. Bleiglanz mit 2 Grm. Alkalimischung und 1 Grm. chlorsaurem Kali eingeschmolzen und noch etwas chlorsaures Kali nachgegeben. Das ausgeschiedene Bleioxyd hatte die Farbe der Mennige.

Zum Filtrat 10 CC. Normal-Chlorbaryumlösung, dann mit kohlensaurem Ammoniak ausgefällt. Der kohlensaure Baryt sättigte

1. 5,5 CC. Normalsalpetersäure,
2. 5,7 „ „

Im ersten Falle entsprechen dem Schwefel 10 — 5,5 = 4,5 CC. Normal-Chlorbaryumlösung. Diese mit 0,016 multiplicirt geben 0,072 Grm. = 14,4 Proc. Schwefel.

Im zweiten Falle kommen 10 — 4,7 = 4,3 CC. Normal-Chlorbaryumlösung zur Anwendung. 4,3 × 0,016 = 0,0688 Grm. = 13,76 Proc. Schwefel. Die Formel verlangt 13,38 Proc. Schwefel.

2. Eisenkies und Kupferkies lassen sich nicht leicht in dieser Art aufschliessen, wahrscheinlich weil die Oxyde dieser Metalle in Alkalien unlöslich sind. Der Schwefel wird auf nassem Wege mit starker Salpetersäure oxydirt und mit Baryt bestimmt. 0,5 Grm. Eisenkies in obiger Art behandelt erhielt 20 CC. Normal-Chlorbaryumlösung. Der kohlensaure Baryt zeigte sich = 3,5 CC. Normal-Salpetersäure. Der Schwefel ist also = 20 — 3,5 = 16,5 CC. Normal-Chlorbaryumlösung. 16,5 × 0,016 = 0,264 Grm. = 52,8 Proc. Schwefel. Die Formel $Fe\,S_2$ verlangt 53,34 Proc.

Seifen.

§. 202. Bei Bestimmung der Zusammensetzung der Seifen kommt es wesentlich auf die Menge

1. der Fettsäuren,
2. des Alkalis,
3. des Wassergehaltes und fremder Stoffe an.

Man schabe die Seife auf einem Querschnitt des Stückes, so dass man gleichviel von der etwas trockeneren Rinde und dem feuchteren Inneren bekommt und wäge davon 10 Grm. ab. Man trockne dieselbe auf einer Papiercapsel, bis zwei hintereinander folgende Wägungen gleiches Gewicht geben, wobei man eine Temperatur von 110 bis 120° C. anwenden kann. Durch den Gewichtsverlust erhält man den Wassergehalt.

Man löse die Seife in einer Porzellanschale in destillirtem Wasser

auf, dass sie eine ganz dünne Flüssigkeit gebe. Man lasse jetzt Normalsalpetersäure zuletzt tropfenweise zufliessen, bis die Flüssigkeit auf blaues Lackmuspapier einen schwachrothen Fleck macht. Dadurch ist die Menge des Alkalis direct bestimmt.

Die heisse Flüssigkeit lasse man eine Zeit lang kochen, bis die erst trübe Flüssigkeit durch Ausscheidung der Fettsäure-Kügelchen klar geworden ist und lasse erkalten. Die Fettsäuren schwimmen obenauf, als eine feste Schicht. Man lasse die unterstehende Flüssigkeit in eine Porzellanschale fliessen und wasche mit kaltem Wasser ab. Die Fettsäuren schmelze man bei einer Temperatur von 110 bis 120° C. in der Porzellanschale, bis sie ganz klar erscheinen und keine Wasserdämpfe mehr ausgeben. Hat man die Schale vorher gewogen, so wäge man sie mit den Fettsäuren wieder, und erhält durch Abzug des Gewichtes der Schale die Menge der Fettsäuren.

Es genügt übrigens, ohne den Wassergehalt zu bestimmen, was auch am wenigsten sicher ist, weil das vollständige Austrocknen der Seifen schwerer ist, als es scheint, die gewogene Seife sogleich zu lösen, das Alkali mit Normalsäure, die Fettsäuren durch Ausscheidung zu bestimmen, und den Rest als Wasser und Unreinigkeiten zu berechnen.

Gewöhnlich ist über die Natur des Alkalis kein Zweifel. Man kann jedoch aus der salpetersauren Flüssigkeit, welche von den Fettsäuren abgegossen wurde, das Kali bestimmen. Man dampft die Flüssigkeit mit doppelt-weinsteinsaurem Natron im Wasserbade zur Trockne ein, und wäscht die zerriebene Masse mit kalt gesättigter Weinsteinlösung aus. Den ausgewaschenen Weinstein titrirt man mit Normal-Alkali (S. 135). Ist kein Kali vorhanden gewesen, so löst sich alles in der Weinsteinlösung auf.

Es kann nun noch die Frage gestellt werden, ob die Seife freies kohlensaures Natron enthalte. Um dies zu finden, löse man eine gewogene Menge (10 Grm.) Seife in starkem Weingeist. Löst Alles sich zu einer klaren Flüssigkeit, so ist kein kohlensaures Natron vorhanden gewesen. Bleibt ein Rest ungelöst, so bringt man denselben auf ein Filtrum, wäscht mit Weingeist aus, wobei man den Trichter mit einer Glasplatte bedeckt hält. Zuletzt setzt man ein anderes Glas unter und wäscht mit heissem Wasser aus. Die durchgelaufene Flüssigkeit mit Normalsäure gemessen giebt die Menge des kohlensauren Alkalis.

Härte des Brunnenwassers.

§. 203. Die Clark'sche Methode, die Härte, d. h. den Kalkgehalt des Brunnenwassers zu bestimmen, besteht darin, dass man zu einem bestimmten Volum des zu untersuchenden Wassers eine titrirte Seifenlösung so lange zusetzt, bis die Flüssigkeit beim Umschütteln einen bleibenden Schaum erzeugt.

Da es keine ganz reine Seife giebt, welche eine ganz bestimmte Zusammensetzung hat, so muss sich Jeder seine Seifenlösung auf einen bestimmten Gehalt von Kalk stellen.

Am rationellsten ist Faisst's Angabe. Er bestimmt den Gehalt einer neutralen Chlorcalciumlösung an Kalk und löst so viel davon auf, dass auf 1000 CC. 0,120 wasserleerer Kalk kommen. Obwohl es näher gelegen hätte, nur 0,100 Grm. Kalk im Litre anzuwenden und dies mit 10° Härte zu bezeichnen, so wäre es unzweckmässig, von den Angaben von Faisst abzuweichen, weil sonst wieder mühsame Arbeiten nothwendig geworden wären, eine neue Tabelle auszuarbeiten, da die Angaben der Methode nicht proportional dem Kalkgehalt sind, also durch eine Tabelle corrigirt werden müssen. Als Seife wendet man eine aus reinem Natron und Oelsäure und durch kochendes Aussalzen bereitete Seife an.

Zuerst bereitet man eine stärkere Seifenlösung aus 10 Grm. getrockneter Seife, in Weingeist von 0,833 specif. Gewicht gelöst, filtrirt und in einer Litreflasche mit Weingeist zu 1000 CC. verdünnt. Diese Lösung ist ganz haltbar. Zu 200 CC. dieser Seifenlösung setze man erst 150 CC. Wasser, um den Weingeist auf 56° Tralles (48 Gewichts-Proc.) zu bringen, und dann noch so viel Weingeist von 56° Tralles, um $^1/_2$ Litre zu füllen. Von dieser Lösung sollen 45 CC. hinreichend sein, um in 100 CC. Wasser einen Gehalt von 0,012 Grm. Kalk zu fällen, welcher als der höchste vorkommende angesehen wird. Man bedient sich dieser verdünnten Lösung, um die mit halben Milligrammen Kalk in 100 CC. steigenden 24 Härtegrade des Brunnenwassers zu bestimmen, und wird dazu die in Dingler's polyt. Journal Bd. 125, S. 38 befindliche Tabelle gebraucht.

Man wendet gewöhnlich 100 CC. Wasser an, setzt aus einer Bürette die Seifenlösung zu, indem man zwischen jedem Zusatze etwa 20 Schüttelschläge giebt. So lange noch Kalk vorhanden ist, zerreist der Schaum augenblicklich. Sobald eine kleine Menge Seife in Ueberschuss vorhanden ist, bildet sich ein dichter, zarter Schaum, welcher sich 4 bis 5 Minuten hält. Die Reaction soll nach Faisst so empfindlich sein, dass man bis auf einige Tropfen oder 0,1 CC. den Punkt der vollständigen Zersetzung bestimmen könne, was mir in dieser Art nicht gelungen ist.

Bei alledem gehört die Methode zu den unsicheren und schlechten. Clark wollte in der Seife eine allen gewöhnlichen Menschen zugängliche Substanz zur Messung der Härtegrade in die Hand geben. Der Umstand, dass bei zunehmendem Kalkgehalt immer kleinere Mengen Seifenlösung hinreichend sind, den stehenbleibenden Schaum zu erzeugen, ist erst später entdeckt worden. Die Stellung der jedesmal vorhandenen Seife auf die Kalklösung von bekanntem Gehalt ist keine Arbeit, welche Andern als Chemikern vom Fach gut zugänglich ist. Die ganze Methode rührt aus einer Zeit her, wo die Wirkung des Chamäleons auf Kleesäure noch unbekannt war. Jetzt haben wir in der Fällung des Kalkes mit kleesauren Salzen, Filtriren und Bestimmen der Kleesäure im Nieder-

schlage ein so leichtes scharfes Mittel zur Bestimmung des Kalkes, dass man zu dem unsichern kaum mehr seine Zuflucht nehmen wird.

Anwendung der Titrirmethode in der Pharmacie.

§. 204

Eine sehr ausgedehnte Anwendung kann die Titrirmethode in der Pharmacie finden, indem man durch sehr leichte und sichere Verfahrungsarten den Gehalt vieler Arzneimittel an ihren wirksamen Bestandtheilen ermitteln kann, was sonst nur mittelst sehr zeitraubender Gewichtsanalysen möglich war. Nicht nur, dass der Apotheker beim Ankaufe von Rohwaaren, Säuren, Alkalien, Salzen sich der Stärke seiner Waare versichern kann, auch die von ihm selbst gefertigten Arzneimittel kann er auf ihren gleichbleibenden Gehalt prüfen. Wir wollen nur die wichtigsten Anwendungen aufführen und dabei der alphabetischen Ordnung der preussischen Pharmacopoe folgen. Wir nehmen an, dass man sich der Grammgewichte und der nach Cubikcentimetern getheilten Büretten bediene.

Zunächst kommen die Säuren.

Acetum concentratum soll nach Angabe der Pharmacopoe 25 Proc. wasserleere Essigsäure enthalten. Wenn man 5,1 Grm. *Acetum concentratum* abwägt, so geben die bis zur blauen Färbung der Lackmustinctur verbrauchten Cubikcentimeter Normalkali direct die Procente an wasserleerer Essigsäure. Wägt man 6 Grm. ab, so erhält man die Procente an Essigsäurehydrat. Da das specifische Gewicht des *Acetum concentratum* 1,04 ist, so sind $\frac{5,1}{1,04}$ oder 4,9 CC. gleich 5,1 Grm. Man kann also, statt 5,1 Grm. abzuwägen, in einer engen Pipette 4,9 CC. *Acetum concentratum* ablaufen lassen.

Wenn die Essigsäure Salzsäure enthält, so sättigt man sie mit reinem kohlensauren Natron und bestimmt den Salzsäuregehalt durch chromsaures Kali und Zehntel-Silberlösung. Diese Verunreinigung ist nicht unmöglich, wenn das kohlensaure Natron, woraus das essigsaure bereitet wurde, Kochsalz enthielt.

Acetum crudum. Die Stärke des rohen Essigs steht nach der unzweckmässigen Prüfung mit *Kali carbonicum* nicht recht fest. Wägt man 1 Grm. *Kali carbonicum depur.* ab, so müssen 16 CC. Essig die blaue Farbe der Lackmustinctur in der zum Kochen erhitzten Flüssigkeit in Zwiebelroth verwandeln. Muss man mehr als 16 CC. nehmen, so ist der Essig zu schwach.

Acidum aceticum soll 84 bis 85 Proc. wasserleere Essigsäure enthalten. Es müssen also 5,1 Grm., oder, da das specif. Gewicht 1,06 ist, $\frac{5,1}{1,06} = 4,81$ CC. dieser Essigsäure 84 bis 85 CC. Normalkali sättigen.

Man wird finden, dass es fast nicht möglich ist, dieser Bedingung zu entsprechen.

Acidum hydrochloratum purum und ***crudum*** können sehr scharf durch Normalkali gemessen werden (S. 116).

Acidum hydrocyanatum wird auf seinen Gehalt sehr scharf nach S. 307 bestimmt.

Acidum nitricum purum, fumans und ***crudum*** können sehr scharf durch Normal-Kalilösung gemessen werden.

Das Atomgewicht der wasserleeren Salpetersäure ist 54. Es müssen also 5,4 Grm. abgewogen oder $\frac{5,4}{1,2} = 4,5$ CC. abgemessen werden und diese bei reiner Salpetersäure 27,6 CC. Normalkali sättigen.

Rohe und rauchende Salpetersäure verdünnt man mit warmem destillirten Wasser bis zum Farblosen und misst alsdann ihre Stärke mit Normalkali. Um das Volum von 5,4 Grm. der Säure zu erhalten, dividirt man 5,4 durch das specifische Gewicht der Säure.

Um den Chlorgehalt der käuflichen rohen Salpetersäure zu bestimmen, sättigt man mit reinem kohlensauren Natron oder mit doppelt kohlensaurem Natron und bestimmt das Chlor mit Zehntel-Silberlösung in bekannter Weise.

Acidum pyrolignosum crudum und ***rectificatum*** werden durch Antupfen von rothem Lackmuspapier geprüft (S. 129).

Acidum phosphoricum kann nicht durch Sättigung geprüft werden, da seine neutralen Salze alkalisch reagiren. Auch würde ein Gehalt von Salpetersäure dabei mit gemessen werden.

Acidum sulphuricum, verdünnt und concentrirt, kann sehr scharf mit Normalkali bestimmt werden. Von der reinen rectificirten Säure müssen 4 Grm. 81 CC. Normalkali sättigen. Bei der öligen Consistenz dieser Säure ist das Messen vom Volum nicht zulässig.

Aether aceticus kann nach S. 140 auf seinen wirklichen Gehalt an Aether geprüft werden.

Ammoniacum carbonicum kann auf seine ganze Zusammensetzung untersucht werden. Den Gehalt an Ammoniak bestimmt man mit Normalsäure, die Kohlensäure bestimmt man durch Fällen mit Chlorbaryum und Aetzammoniak, indem man den ausgewaschenen kohlensauren Baryt alkalimetrisch mit Normalsalpetersäure und Normalkali bestimmt.

Aqua Amygdalarum amararum auf Blausäure nach S. 309.

Aqua Calcariae nach S. 84.

Calcaria hypochlorosa nach S. 295.

Cuprum sulphuricum venale. Sein Gehalt an Eisenvitriol kann mit Chamäleon entdeckt und bestimmt werden.

Ferrum. Alle Eisenpräparate können mit grosser Leichtigkeit auf ihren Gehalt an Eisen geprüft werden. Diejenigen, welche organische Körper enthalten, wie *Extr. Ferri pomatum*, *Ferro-Kali tartaricum*, *Fer-*

rum aceticum, können mit Salpeter geglüht, dann in Salzsäure unter Kochen gelöst, mit Zink reducirt und der Eisengehalt bestimmt werden.

Ueber den Eisengehalt dieser Präparate existiren fast gar keine Angaben, weil man die Mühe der Analyse scheute. Diejenigen Präparate, welche nur Eisenoxydul enthalten sollen, wie *Ferrum sulphuricum*, *Ferrum chloratum*, können ohne Weiteres in saurer Lösung mit Chamäleon ausgemessen werden. Wenn sie mit Zink digerirt mehr Chamäleon zerstören, so haben sie auch Oxyd enthalten.

Diejenigen, welche nur Oxyd enthalten sollen, wie *Ferrum sesquichloratum*, dürfen für sich allein kein Chamäleon entfärben. Thun sie es dennoch, so entdeckt und bestimmt man einen Oxydulgehalt durch Chamäleon. Mit Zink digerirt geben sie den ganzen Eisengehalt. Diejenigen Präparate, welche beide Oxyde enthalten dürfen, wie *Ferrum hydricum*, *Ferrum phosphoricum*, geben allein in saurer Lösung den Oxydulgehalt, und nach vorheriger Behandlung mit Zink den ganzen Eisengehalt.

Iodum. Beim Ankauf von Jod kann man dessen Gehalt an reiner Substanz mit unterschwefligsaurem Natron nach S. 244 bestimmen.

Kali aceticum. Sein Chlorgehalt lässt sich durch Silberlösung bestimmen.

Kali carbonicum crudum und ***depuratum*** werden zweckmässig auf ihre Stärke alkalimetrisch geprüft.

Im ***Kali chloricum*** lässt sich der Gehalt an Chlorkalium mit Zehntel-Silberlösung bestimmen.

Kali hydricum fusum kann auf seinen Gehalt an ätzendem Kali durch Normalsäure, an kohlensaurem Kali durch Fällen mit Chlorbaryum und Bestimmen des ausgewaschenen kohlensauren Baryts mit Normalsalpetersäure, an Chlorkalium durch Sättigen mit Salpetersäure und Titriren mit Zehntel-Silberlösung geprüft werden.

Ebenso ***Liquor Kali hydrici*** und ***Liquor Natri hydrici.***

Im ***Kali nitricum*** kann der Gehalt an Chlornatrium mit Zehntel-Silberlösung bestimmt werden.

Liquor Ammoniaci carbonici und ***caustici*** werden mit Normalsäure gemessen.

Liquor Chlori kann mit arsenigsaurem Natron (nach S. 294) sehr genau ermittelt werden oder nach S. 252.

Im ***Natrum nitricum*** und ***sulphuricum*** kann der Chlorgehalt mit Zehntel-Silberlösung leicht bestimmt werden.

Spiritus Ammoniaci caustici Dzondii kann auf seinen Ammoniakgehalt mit Normalsäure untersucht werden.

In den Fruchtsaftsyrupen kann der Gehalt an gebildetem Traubenzucker durch alkalische Kupferlösung erkannt und bestimmt werden.

Tartarus crudus und ***depuratus*** kann auf seinen Gehalt an reinem Weinstein mit Normalkali untersucht werden.

Tinctura Iodi kann durch unterschwefligsaures Natron sehr genau auf seinen Jodgehalt geprüft werden.

Viele dieser Prüfungen können ohne Zeitverlust bei Revisionen vorgenommen werden, wobei sie nicht mehr Zeit kosten als eine Bestimmung des specifischen Gewichtes, und eine ungleich tiefere Bedeutung haben. So unterliegt z. B. die Jodtinctur bei der Revision gar keiner Prüfung, während ihre Titrirung auf den Jodgehalt in wenigen Augenblicken vollendet sein kann. Bei *Liquor Ammoniaci caustici* ist die übliche Bestimmung des specifischen Gewichtes nicht befriedigend, da man durch Weingeistzusatz das gleiche specifische Gewicht bei weit geringerem Ammoniakgehalt erreichen kann. Eine alkalimetrische Prüfung giebt ein vollkommen richtiges Maass der Stärke.

Endlich ist auch noch zu bemerken, dass die Apotheker an vielen Orten, in kleineren Städten, die chemischen und wissenschaftlichen Rathgeber sind, und dass ihnen bei entsprechender Ausbildung die Analysen von Braunstein, Eisenerzen, Soda und Potasche gern übertragen werden. Zu den absolut nöthigen Apparaten gehört eine Litreflasche, zwei Quetschhahnbüretten, eine Chamäleonbürette, eine in 10tel CC. getheilte Pipette von 10 bis 12 CC. Inhalt. Bei etwas besserer Ausstattung würde ein Mischcylinder, eine 300 CC. und eine 100 CC. Flasche hinzutreten. Mit diesen wenigen Apparaten lassen sich alle Arbeiten der Maassanalyse ausführen. In der That haben auch schon viele Apotheker sich in diesen Arbeiten ausgebildet, und neben dem Vortheil für die bessere Ausübung der Pharmacie noch erheblichen Gewinn aus wissenschaftlichen Untersuchungen geerntet.

Bier, Wein.

§. 205. Bei Untersuchung des Bieres werden allgemein nur zwei Bestimmungen nach Zahlen gemacht, nämlich des Alkoholgehaltes und des Malzextractes. Die Bestimmung des Alkohols geschieht allgemein durch Destillation und Bestimmung des Alkohols im Destillate nach dem specifischen Gewichte, und jene des Malzextractes geschah entweder durch Verdampfen des Bieres und Bestimmung des trockenen Rückstandes, oder durch Bestimmung des specifischen Gewichts des abgekochten und auf gleiches Volum und Temperatur gebrachten Bieres, wo dann der einem jeden specifischen Gewichte entsprechende Procentgehalt an Malzextract selbst durch eine Abdampfungsanalyse ermittelt war. Alle dazu nöthigen Daten und Tafeln finden sich in der trefflichen Abhandlung über diesen Gegenstand in Otto's Lehrbuch der landwirthschaftlichen Gewerbe und rühren grösstentheils vom Hrn. Professor Balling in Prag her. Es sind demnach die Destillation und die Abdampfung eigentlich die Fun-

damentalversuche, auf welchen die neueren Proben, namentlich die saccharometrische und die hallymetrische, beruhen. Man will nämlich den Alkoholgehalt durch eine Vergleichung des specifischen Gewichtes des unveränderten Bieres und des durch Kochen entgeisteten und auf dasselbe Volum zurückgeführten Bieres bestimmen, indem man schliesst, dass das frische Bier um eben so viel specifisch leichter als das dephlegmirte sein müsste, als ein alkoholhaltiges Wasser von demselben Alkoholgehalt des Bieres leichter ist, als reines Wasser. Hierzu bemerkt Otto, dass diese Methode der Bestimmung in ihren Prämissen nicht völlig richtig, also auch im Resultate nicht völlig genau sei. In jedem Falle ist diese Methode eine Unterstellung oder petitio principii, und will man ihre Richtigkeit prüfen, so bleibt nichts übrig, als auf Destillation und Eindampfung zurückzugehen.

Es scheint nun unter allen Umständen wünschenswerther, sich an die Fundamentalversuche selbst halten zu können, als an davon auf irgend welchem Wege abgeleitete Schlüsse und Tabellen.

Einen andern Grund kann man für das neue Verfahren doch nicht angeben, als leichtere Ausführbarkeit. Was die Sicherheit der Resultate anbelangt, so verhält es sich doch zur Destillationsmethode, wie das Radbarometer zum Heberbarometer. Die Destillation ist darum so missliebig geworden, weil das unvermeidliche Uebersteigen des Bieres diese Arbeit zur langweiligsten machte. Nachdem es mir gelungen ist, jedes noch so fermenthaltige Bier ohne Schwierigkeit einer raschen Destillation zu unterwerfen, schien es zweckgemäss, die Alkoholbestimmung wieder auf diese Grundlage zurückzuführen und dabei ein Verfahren zu ermitteln, welches nach Art einer Formel mit der leichtesten Mühe das sicherste Resultat erzielte. Ich schlage deshalb, an Stelle des in Otto's genanntem Werke, 4. Aufl., S. 138 beschriebenen speciellen Verfahren das hiernach zu beschreibende vor.

Von Apparaten ist nothwendig eine gute Wage zu 150 Grm. und Grammengewichte und die bekannten gläsernen Röhrendestillirgeräthschaften. Die Anwendung von Grangewichten kann ich nur missbilligen, weil sie meistens sehr ungenau sind, in jedem Falle aber die Ablesung und Addition der verschiedenen Stücke eine ganz überflüssige Mühe ist, die leicht einen Fehler herbeiführen kann. Wer sich mit Nürnberger Apothekergewichten behilft, möge lieber das Analysiren ganz bleiben lassen.

Vor Allem kommt es darauf an, ein sehr genaues 100 Grm. Gläschen zu haben; es muss einen langen und engen Hals haben und die Marke der 100 Grm. muss an den engen Theil des Halses kommen.

Dieses Gläschen wird in der folgenden Art graduirt. Man trocknet es aus und stellt es mit dem 100 Grm. Stück auf die rechte Seite der vorher gleichschwebenden Wage und macht sich ein Gegengewicht, welches so schwer ist, als das 100 Grm. Glas mit dem 100 Grm. Gewicht. Das Gegengewicht ist am besten ein Glas mit Glasstopfen, welches mit

Schrot und zuletzt mit Rauschgold ins Gleichgewicht gebracht wird. Um den Stopfen unveränderlich zu befestigen, erwärmt man den Hals des Gläschens und setzt den Glasstopfen kalt in den erwärmten Hals. Durch Zusammenziehen des Halses wird der Stopfen festgeklemmt, und kann nicht durch Zufall lose werden.

Man nehme nun das 100 Grm. Gewicht von der Wage und giesse destillirtes Wasser von 14° R. in das Glas, indem man gegen Ende mit einer feinen Pipette oder einem eingetauchten Glasstabe einzelne Tropfen herausnimmt, bis das Gleichgewicht aufs Schärfste hergestellt ist. An die Stelle, wo der unterste Punkt mit der concaven Wasserfläche steht, mache man eine scharfe und zarte Marke, sei es mit einem Diamant oder mit einer neuen scharfen dreikantigen Feile. Man erhält so als Einheit des specifischen Gewichtes das absolute Gewicht von 100 Grm. Wasser bei 14° R. und zwar gerade von denselben 100 Grm., die man besitzt, da es wohl nicht so scharf zutreffen möchte, wenn man ein 100 Grm. Glas aus einer und einen Gewichtssatz aus einer andern Handlung beziehen wollte.

Dieses 100 Grm. Glas dient nun sowohl zum Abmessen der Flüssigkeiten, als zur Bestimmung des specifischen Gewichtes.

Specielles Verfahren.

1. Alkoholbestimmung.

Man messe zweimal das 100 Grm. Gläschen bis an die Marke voll Bier, giesse jedesmal den Inhalt in eine Kochflasche von ungefähr 300 bis 400 CC. Inhalt, spüle jedesmal das Fläschchen nach, bringe in die Kochflasche 100 bis 200 Grm. trocknes Chlorcalcium und eine Messerspitze voll Tannin. Da das Aufschäumen des Biers von seinem Klebergehalt herrührt, so wird es ganz vermieden, wenn man den Kleber in eine unlösliche Verbindung bringt. Dies geschieht durch das Tannin. Es entsteht sogleich ein reichlicher Niederschlag, der sich übrigens auch durch Kochen nicht absetzt und durch jedes Filter läuft. Man kann auch Galläpfelpulver anwenden, doch ist seine Wirkung nicht so sicher und plötzlich.

Man legt das 100 Grm. Gläschen als Vorlage vor und destillirt 100 CC., d. h. bis an die Marke ab. Diese 100 CC. Destillat enthalten den ganzen Alkoholgehalt, wovon ich mich durch Versuche überzeugt habe, indem der Nachlauf nach den 100 CC. krystallisirte Chromsäure mit gelber Farbe löste, ohne selbst beim Erhitzen die kleinste Menge davon zu zersetzen. Nachdem die Temperatur des Destillats genau auf 14° R. gebracht ist, setzt man das aussen trockne 100 Grm. Glas auf die Wage und legt Gewichte rechter Hand zu, bis Gleichgewicht eintritt. Die zugelegten Gewichte wiegt das Destillat weniger als die 100 Grm., welche auf der Wage gelegen hatten. Kann man bis Milligramme auswägen, so erhält man das specifische Gewicht mit 5 Decimalstellen, wovon 4 zuverlässig sind. Das erhaltene specifische Gewicht verwandelt man nach der

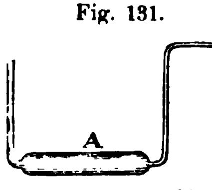
Tabelle (Otto, a. a. O. S. 221) in Alkoholprocente nach Gewicht, wovon die Hälfte genommen wird, da man mit 200 CC. gearbeitet hat. Alkoholvolumprocente haben in wissenschaftlicher Untersuchung keinen Sinn und sind nur für Branntweinbrenner in der Welt. Es wäre sehr zu wünschen, wenn alle Volum-Aräometer und -Tabellen vollkommen aufgegeben würden, da die Wirkung des Weingeistes zum Verbrennen, zur Aether- oder Essigbereitung doch nur von seinem Gewichtsgehalt an Alkohol abhängig ist. Es würde dann auch das confuseste Kapitel der Physik, die Aräometrie des Weingeistes, einfacher werden.

Wenn durch Destillation aller Weingeist übergetrieben und verdichtet ist, so ist diese Art der Bestimmung seines Gehaltes durch das specifische Gewicht die schärfste, welche existirt, und zugleich die einfachste. Es ist genau dieselbe, welcher sich Gilpin zur Aufstellung seiner Alkoholtafeln bedient hat. Dass man aber den Alkohol alle gewinne, kann man durch bekannte Verfahrungsarten erreichen. Das Kühlrohr muss mit einer langen Spitze in das auffangende 100 CC. Glas gehen, und die Oeffnung durch einen um die Glasröhre gehenden Kork mit einer dünnen Längskerbe, um die Luft herauszulassen, geschlossen sein. Luftdichter Schluss der Theile des Apparates und gute Abkühlung liegen in eines Jeden Macht.

2. Malzextract.

Zur Bestimmung des Malzextractes bedient man sich am besten der von A. Vogel angegebenen Methode. Man lässt 10 CC. Bier aus einer Pipette in den Austrocknungsapparat (Fig. 131) bei der organischen Analyse einlaufen, verbindet das eine Ende mit einem Aspirator (auslaufender Gasometer) und das andere mit einer Chlorcalciumröhre. Dann senkt man den Apparat in kochendes Wasser und lässt die Luft darüberstreichen, bis zwei Wägungen nach einer Zeit von 5 Minuten Zwischenraum dieselbe Zahl geben. Hat man die leere Röhre vorher gewogen, so erhält man durch Abzug sogleich das Gewicht des Malzextractes. Die Austrocknung von 100 CC. Bier in einer offenen Schale ist eine sehr lange dauernde und unsichere Arbeit.

Fig. 131.



Austrocknung von Bier.

Auch kann man sich der Balling'schen Tafel bedienen.

Man messe 100 CC. Bier in der Flasche ab, giesse sie in ein Porzellanschälchen, erhitze dies, bis etwa ein Drittheil oder die Hälfte des Bieres verdampft ist, bringe die Lösung wieder in die 100 CC. Flasche, spüle die Schale mit destillirtem Wasser nach, welches das verdampfte ersetzen muss, und bringe so den letzten Rest des in der Schale befindlichen Extractes in die 100 CC. Flasche. Nachdem man diese auf 14° R. abgekühlt und strichvoll gemacht hat, bestimmt man das specifische Gewicht, indem man die Gewichte links legt, während rechts die gefüllte Flasche steht. Die hinzugelegten Gewichte zu den 100 Grm. addirt geben das specifische Gewicht mit der grössten Schärfe. Vor einem Saccha-

rometer mit Spindel hat diese Bestimmung den Vorzug einer grösseren Schärfe, absoluter Sicherheit und dass man mit viel weniger Flüssigkeit zu arbeiten hat, als wenn man eine Spindel schwimmen lassen muss.

Zu dem gefundenen specif. Gewichte sucht man in der Tafel (Otto, a. a. O. S. 133) den Malzextractgehalt in Procenten.

Endlich kann man noch den Gehalt an Stärkezucker durch weinsteinsaures Kupferoxyd in alkalischer Lösung (S. 402) bestimmen.

Bestimmung des specifischen Gewichtes fester Körper mit der Pipette.

§. 206. Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes eines festen Körpers bedarf man zweier Zahlen, nämlich des Gewichtes des festen Körpers selbst, und des Gewichtes eines gleich grossen Volums Wasser. Offenbar würde der Bedingung auch genügt sein, wenn man das Volum des Wassers in Cubikcentimetern kännte, weil dies mit dem Gewichte in einem bekannten Zusammenhange steht. Der feste Körper, von dem wir vorläufig annehmen wollen, dass er in destillirtem Wasser untersinke, wird in Grammen ausgewogen. Man nehme ein Becherglas (Fig. 132) mit geschliffenem Rand und setze es mit etwas Klebwachs auf einen festen, horizontal stehenden Tisch. Ueber den Rand des Glases lege man ein gerades Brettchen von Holz, an dem unten ein in eine Spitze auslaufender Messingdraht oder Messingblech befestigt ist. Diese Spitze schwärzt man, indem man sie mit Chlorplatin einreibt und dann leicht mit Talg befettet. Man giesse nun Wasser, gleichgültig, ob destillirt oder nicht, in das Glas und lasse zuletzt aus einer Pipette ganz langsam Wasser in das Glas einlaufen, bis die Wasserfläche den schwarzen Stift eben berührt. Man kann dies mit einer wunderbaren Schärfe thun; denn indem sich der helle Himmel auf der Oberfläche des Wassers spiegelt, erscheinen gegen diesen weissen Untergrund die schwarze Spitze und ihr im Wasser gespiegeltes Bild sehr scharf, so dass man den kleinsten Zwischenraum, der durch die Spiegelung doppelt so gross erscheint, wahr-

Fig. 132.



Specifisches Gewicht fester Körper.

nimmt. Im Augenblick, wo das steigende Wasser die schwarze Spitze berührt, ist die glatte Oberfläche des Wassers gestört. Man hebt den Index ab und versenkt nun den gewogenen Körper in das Wasser, saugt mit einer leeren, aber eben befeuchteten und ausgelaufenen Pipette so viel Wasser aus, dass wenn man den Index wieder aufsetzt, die Oberfläche des Wassers denselben nicht berührt. Nun lässt man aus der Pipette Wasser tropfenweise einfliessen, bis wieder Berührung des Index stattfindet. Das in der Pipette zurückgebliebene Wasser ist nothwendig dem Volum des Körpers gleich. Man liest es einfach nach Cubikcentimetern und Zehntel oder Hundertstel derselben ab. Dividirt man die Anzahl der CC. Wasser in das Gewicht des Körpers, so hat man das specifische Gewicht bei der Temperatur der Graduirung der Pipette.

Ein massiver Glasstopfen wog 44,64 Grm. Das von ihm beim Untersinken über die Mire erhobene Wasser betrug 10 CC. und dann noch in fünf Versuchen 8,4, 8,35, 8,4, 8,4, 8,4 CC., also in der Mehrzahl 18,4 CC. Das specifische Gewicht durch Messung ist $\frac{44,64}{18,4} = 2,426$, durch Wägung 2,434.

Man kann auch das hydrostatische Problem, dass ein schwimmender Körper so viel Wasser verdrängt, als er selbst wiegt, leicht beweisen. Man verfährt in derselben Art wie eben, nur dass man den Körper schwimmen lässt und den Index mehr an der Seite einsetzt.

Eine Glasflasche wog in der Luft 89,34 Grm. Das in der Pipette zurückbleibende Wasser, als sie schwamm, betrug 89,1 CC. Ein Porzellantiegel wog 44,3 Grm. Als er schwimmen gelassen wurde, blieben in der Pipette

1. 44,4 CC. Wasser
2. 44,41 „ „

zurück, also war das Problem vollkommen bewahrheitet.

Dass man das Volum von festen Körpern, etwa Edelsteinen, Goldstufen und anderen Dingen ohne Wage bestimmen könne, ist schon aus dem Obigen klar.

Da die Dichtigkeit der Flüssigkeit, worin untergetaucht wird, keinen Einfluss auf diese Maassbestimmung hat, so kann man auch Weingeist statt Wasser anwenden und das specifische Gewicht einer Menge Salze bestimmen, die in Wasser löslich sind. Man hat hier keine Correction für den Weingeist zu machen, weil die Pipette für Wasser graduirt ist.

Die vorstehende in der ersten Auflage dieses Werkes zuerst mitgetheilte Methode hat Veranlassung gegeben zu einer grossen Menge von Modificationen, denen aber allen gemeinschaftlich die Idee zu Grunde liegt, das Volum des verdrängten Wassers durch Messen in Röhren zu bestimmen.

Gesetzt, man habe eine kleine Bürette, welche sehr genau in 10tel CC. eingetheilt ist. Man lasse das Wasser scharf bis an eine gewisse Stelle ablaufen. Wirft man nun einen festen Körper hinein, dessen abso-

lutes Gewicht vorher bestimmt ist, so steigt das Wasser um ebensoviel, als der Körper Volum einnimmt. Man kann also das Volum des Körpers in der Bürette ablesen. Natürlich lässt sich auch jede grössere Bürette zu diesem Zwecke gebrauchen. Die Methode hat den Einwurf, dass das durch Einsenken gestiegene Wasser eine andere Form der Oberfläche hat, als das durch Abfliessen geebnete. Durch etwas Umschwenken kann man den Meniscus auch herstellen.

Das Ablesen in einer in 10tel CC. getheilten Bürette wird nicht leicht über $^1/_{20}$ CC. gehen. Wenn diese Schärfe nicht genügt, kann man auch das Volum durch Wägen in folgender Art bestimmen. Eine kleine Glasröhre von der Weite einer Bürette versehe man mit Ausflussspitze und Quetschhahn. In der Mitte bringe man auf der Glasröhre einen einzigen sehr zarten, rund umlaufenden Diamantstrich an. Vor dem Versuche lasse man das Wasser bis an diesen Strich ablaufen. Man werfe nun den Körper in die Röhre, wodurch das Wasser über die Marke steigt. Nun lasse man mittelst des Quetschhahns das Wasser in ein kleines sehr genau gewogenes Gläschen abfliessen, bis es wieder an die Marke kommt. Das ausgeflossene Wasser, welches dem Volum des Körpers gleich ist, wird auf einer Wage genau ausgewogen, wo man dann bis in die Milligramme oder $^1/_{1000}$ Cubikcentimeter Wasser gehen kann. Diese Wägung ist jedenfalls schärfer, als die Messung in der getheilten Röhre, die nur $^1/_{20}$ CC. zu schätzen zulässt.

Vielfach hat man das Princip zur Bestimmung des specif. Gewichtes der Kartoffel verwendet. Man habe ein cylindrisches Glasgefäss von 100 bis 120^{mm} Durchmesser, 150 bis 180^{mm} Höhe und mit einem Tubulus am Boden versehen. In diesen bringt man mit einem Korke einen messingenen Hahn an, oder eine Glasröhre mit Kautschukrohr, Quetschhahn und Ausflussspitze. Dies Glasgefäss stelle man auf eine feste horizontale Unterlage, dass die geschliffene Randfläche ganz horizontal liegt, etwa mit einer Luftblasennivelle. Nun lege man die Mire wie in Fig. 132 auf, fülle mit Wasser bis nahe an die Mire, und lasse aus einer Bürette, deren lange Ausflussspitze bis ins Wasser eintaucht, um keine Wellen zu schlagen, das Wasser sanft einfliessen, bis die Oberfläche des Wassers an die Mire anspringt, was man ungemein scharf sieht. Aus diesem Grunde darf die Oberfläche des Wassers nicht bewegt werden, weil sonst die Wellenberge früher anschlagen. Man hebt nun die Mire ab und legt die in den Augen mit einem Pinsel befeuchtete und vorher gewogene Kartoffel ein. Man setzt die Mire wieder ein und lässt aus dem Hahn in eine sehr genaue Flasche 100, 200 oder 300 CC. ausfliessen, bis die Mire in der Luft schwebt. Nun lässt man Wasser aus der Bürette einfliessen, bis wiederum das Wasser an den Zeiger anspringt. Die ausgeflossene Menge Wasser, weniger der aus der Bürette eingeflossenen Menge, giebt das Volum in CC. oder das Gewicht in Grammen Wasser an. Indem man dies ins absolute Gewicht dividirt, erhält man das specif. Gewicht.

Eine Kartoffel wog 171,77 Grm. In drei Versuchen verdrängte sie 155,3, 155,8, 156 CC. Wasser, und dies giebt die specif. Gewichte 1,106, 1,102, 1,101.

Um den Grad der Sicherheit des Einstellens mit der Mire beurtheilen zu können, wurde aus der Bürette Wasser einfliessen gelassen, bis es eben die Mire berührte. Nun liess man Wasser ausfliessen, goss das Wasser in die Bürette zurück, und liess wieder einfliessen bis zum Berühren.

Die Bürette zeigte 13,8, 13,6, 14, 13,8, 14, 14 CC. Die grösste Differenz beträgt 0,4 CC. Da die Oberfläche des Wassers ein Kreis von 108^{mm} war, so betrug die Oberfläche $54^2 \times 3{,}14 = 9156{,}24$ Quadratmillimeter.

0,4 CC. sind aber 400 Cubikmillimeter; es ist also die Höhe des in den Versuchen schwankenden Wassercylinders $\frac{400}{9156{,}24} = 0{,}043^{mm}$; also die ganze vorhandene Unsicherheit etwas mehr als 4 Hundertstel Millimeter.

Nun kann man aber mit Diamant nicht leicht einen Strich auf ein Glas machen, dessen Breite nicht $^1/_{10}$ Millimeter betrüge; folglich das Einstellen mit dem Zeiger ungleich schärfer als mit Strichen auf dem Glase.

Noch unsicherer, ja sogar fehlerhaft, ist das Verfahren, das verdrängte Wasser durch freiwilliges Ausfliessen zu messen. Setzt man in den Tubulus des Cylinders eine S-förmig gebogene Glasröhre, und lässt man beim ersten Anfüllen das Glas sich so weit ausleeren, als es diese Röhre mit sich bringt, so müsste nach dem Hineinwerfen der Kartoffel alles über die Ausflussöffnung erhobene Wasser ausfliessen. Dem ist aber nicht so. Die blosse capillare Adhäsion des letzten Tropfens an der Ausflussmündung hält das Ausfliessen gegen 8^{mm} Höhe zurück gegen jene, dass man einen feuchten Glasstab oder Bindfaden an die Ausflussmündung anlegt. Endlich ist bei abnehmender Höhe der drückenden Säule das tropfenweise Ausfliessen sehr langsam und dauert oft $^1/_4$ Stunde lang.

Es giebt deshalb kein Verfahren, welches nur annähernd dieselbe Schärfe gäbe, als das Anspringenlassen an die aufgelegte schwarze und mit Talg bestrichene Mire.

Bestimmung des specifischen Gewichtes der festen Körper als Schwimmer, und der flüssigen durch Schwimmer.

§. 207. Ein fester Körper in einer Flüssigkeit von gleichem specif. Gewichte sinkt weder zu Boden, noch schwimmt er mit Hervorragung, sondern er

schwebt an jeder Stelle in vollkommener Ruhe. Wegen der grossen Beweglichkeit der Flüssigkeit ist es übrigens sehr schwer, diese Bedingung hervorzubringen. Wenn man das specifische Gewicht einer Flüssigkeit durch Zusetzen von concentrirter Salzlösung oder Wasser so lange verändert, bis der Körper schwebt, ohne zu steigen und zu sinken, so hat er das specif. Gewicht der Flüssigkeit, und man hat nur das specif. Gewicht der Flüssigkeit zu bestimmen, was allenfalls mit Spindeln geschehen könnte, um das des festen Körpers ermittelt zu haben. Es ist dies eine der leichtesten Methoden, das specif. Gewicht der Kartoffeln zu bestimmen. Im reinen Wasser sinkt eine Kartoffel zu Boden. Löst man Kochsalz darin auf, oder mischt man gesättigte Kochsalzlösung hinzu, die bekanntlich das specif. Gewicht 1,205 hat, so tritt ein Punkt ein, wo die Kartoffel sich vom Boden erhebt und in der Flüssigkeit ruhig schwebt. Senkt man nun eine Spindel in die Flüssigkeit, welche das specif. Gewicht anzeigt, so hat man das specif. Gewicht der Kartoffel ohne eine Wägung ermittelt. So lassen sich die specif. Gewichte von fetten Oelen in Gemengen von Weingeist und Wasser bestimmen, im Ganzen aber nur sehr wenige feste Körper, deren specif. Gewicht nicht hoch ist, und die in gesättigten Salzlösungen noch zum Schwimmen kommen.

Umgekehrt kann man das specif. Gewicht einer Flüssigkeit bestimmen, wenn man sie durch Zumischen von Wasser so lange verändert, bis ein Schwimmer von vorher ermitteltem specif. Gewichte darin schwebt, ohne zu sinken und zu steigen. Von Oechsle in Pforzheim wurde dies Princip angewendet, um die zunehmende Dichtigkeit des eingekochten Zuckerklärsels durch aufsteigende hohle Messingkugeln zu ermitteln, und Friedrich Scheefer in Mainz hat dasselbe angewendet, um den Weingeistgehalt von Wein und Bier zu bestimmen. Gesetzt, man habe einen Wein abdestillirt, dass sein ganzer Weingeistgehalt im Destillate enthalten sei, bringe nun ein Glaskügelchen hinein, welches das specif. Gewicht eines 1procentischen Weingeistes habe, und verdünne nun so lange mit dest. Wasser, bis das anfangs unten liegende Glaskügelchen zu schweben anfängt, so enthält die Flüssigkeit 1 Proc. Alkohol, und man hat nur ihr Volum abzulesen, um den ganzen Weingeist zu haben. Die Darstellung des Glaskügelchens ist allerdings sehr mühsam; es würde jedoch diese Mühe wohl verwendet sein, wenn das Verfahren nicht an einem andern principiellen Fehler litte, dass man den Fehler multiplicirt. Denn gesetzt, man habe einen 12procentischen Wein abdestillirt, so macht man den Fehler des Kügelchens zwölfmal. Da nun doch die Destillation nicht vermieden werden kann, so erscheint das Verfahren viel weniger sicher, als das Mindergewicht von 100 CC. Destillat in einer genauen 100 CC. Flasche auf der Wage zu bestimmen. Ausserdem dauert das Stellen der Flüssigkeit durch Vermischen ungleich länger, als eine genaue Abwägung, die jedenfalls dieselbe Schärfe giebt, wie die nach demselben Verfahren bearbeiteten Tabellen.

Ebenso hat ein anderes Princip, das specif. Gewicht der Flüssigkei-

ten mit der Uhr zu bestimmen, keine Anwendung gestattet. Die Ausflussgeschwindigkeit von Flüssigkeiten ist nach der Theorie nur von der Druckhöhe, aber nicht von der Dichtigkeit der Flüssigkeit abhängig. Es müssen deshalb unter gleichen Verhältnissen in derselben Zeit von allen Flüssigkeiten gleiche Volumina ausfliessen. Es verhalten sich dann die specif. Gewichte wie die absoluten Gewichte in gleicher Zeit ausgeflossener Mengen, und umgekehrt müssen sich die Auslaufszeiten für gleiche Gewichte umgekehrt wie die specifischen verhalten. Man hätte demnach nur die Auslaufszeiten für ein gleiches Gewicht Wasser und das einer andern Flüssigkeit zu bestimmen, und durch Division der Auslaufszeit des Wassers in die Auslaufszeit der andern Flüssigkeit das specif. Gewicht der andern Flüssigkeit zu bestimmen. Beim Versuche zeigte sich jedoch, dass die Cohäsion der verschiedenen Flüssigkeiten das Gesetz in sehr merkbarer Weise verdeckt, so wie denn auch die Auslaufszeiten für gleiche Volumina durchaus nicht gleich waren.

Ueber die Erfindung neuer maassanalytischer Methoden.

§. 208. Wenn man für einen noch nicht unter die Bürette gebrachten Körper eine neue Bestimmungsmethode sucht, so muss man dabei nach einem gewissen Systeme verfahren, wenn man sich nicht vergebliche Arbeit machen will. Bei Bearbeitung des Lehrbuches der Titrirmethode habe ich häufig Gelegenheit gehabt, die dabei zu befolgenden Grundsätze kennen zu lernen, nachdem ich öfter durch planloses Verfahren auf weiten Umwegen zu keinem Resultate gekommen bin.

1. Zuerst betrachtet man den Körper, ob er sich unter eine der grossen Gruppen der analytischen Methoden, der Alkalimetrie, Oxydationsanalyse oder Fällungsanalyse unterbringen lasse. Für Alkalimetrie wird nicht viel mehr übrig sein, nachdem die meisten Stoffe auf diesen Gesichtspunkt bereits ins Auge genommen sind.

Sodann betrachtet man sein Verhalten zu Sauerstoff und Chlor, und es stellt sich dann die Frage dar, ob er zwei Oxydationsstufen und Chloride habe, die leicht in einander übergehen. Die nächste Frage ist, ob seine niedrigste Oxydationsstufe Jodstärke entfärbt oder nicht, und man prüft dieselbe mit Jodlösung und Stärke. Spricht diese Probe nicht an, so prüft man sie in saurer Lösung mit Chamäleon, welches noch viele Körper oxydirt, auf welche Jod nicht mehr wirkt (Kleesäure, Eisenoxydul).

2. Das reichste Feld bieten noch die Fällungsanalysen. Man hat dabei ins Auge zu fassen, ob der Körper eine unlösliche Verbindung habe, und zu diesem Zwecke schlägt man Rose's analytische Chemie, erster Theil,

nach, worin die Reactionen aller Stoffe mit der grössten Zuverlässigkeit angegeben sind. Ferner consultirt man Gmelin's Chemie unter dem betreffenden Stoffe und Fresenius' analytische Chemie, worin man alle bekannten Verhältnisse und gute Gewichtsanalysen findet. Man betrachtet dabei jede Methode, ob sie sich nicht zu einer volumetrischen umwandeln lasse.

3. Hat man eine anscheinend passende Verbindung ins Auge gefasst, so prüft man zuerst, ob die Enderscheinung deutlich ist. Dazu kann man sich untitrirter Flüssigkeiten bedienen. Bei einer wirklichen Fällung ist zu beachten, ob sich der Niederschlag leicht absetzt, ob man das Aufhören der Fällung deutlich sehen kann, oder ob ein Ueberschuss des Fällungsmittels sich durch eine deutliche Erscheinung erkennen lasse und ob der Niederschlag in einem Ueberschusse des Fällungsmittels merkbar löslich ist (phosphorsaures Eisenoxyd in essigsaurem Eisenoxyd). Am günstigsten ist es, wenn man den Indicator in die Flüssigkeit selbst bringen kann. Die an der Einfallstelle auftretende Reaction mit dem Indicator muss durch Umschütteln wieder verschwinden (chromsaures Silberoxyd in Chlormetallen, Jodstärke in unterschwefligsaurem Natron etc.).

Ist dies nicht zulässig, so muss man prüfen, ob sich der Ueberschuss des Fällungsmittels in sehr kleinen Mengen durch eine Reaction, Tüpfeloperation, entdecken lasse.

Ferner hat man zu prüfen, ob Erwärmung oder Schütteln zur Abscheidung günstig wirken.

4. Wenn diese Bedingungen günstig ausfallen, so hat man zuerst zu prüfen, ob die Resultate constant sind. Man fasst mit einer Pipette 10 CC. des gelösten zu bestimmenden Körpers ab, und bestimmt die Menge des zu verbrauchenden Körpers, indem man diesen in eine Bürette bringt und die Enderscheinung hervorruft. Man wiederholt diesen Versuch mit denselben Flüssigkeiten und Röhren einigemal, um zu sehen, ob man immer dieselbe Zahl erhalte. Die Differenzen mehrerer Versuche dürfen höchstens um 1 bis 2 Procent schwanken. Sind die Zahlen sehr verschieden, so ist die Methode unbrauchbar.

5. Man hat nun ferner zu prüfen, ob die Resultate proportional sind. Man misst 10, 20, 30, 40 CC. der Flüssigkeit ab und bestimmt die Substanz aus derselben Bürette. Stehen die verbrauchten CC. in demselben Verhältnisse wie die angewandten Stoffe, so ist auch dieser Punkt günstig erledigt.

6. Man hat dann zu prüfen, ob die Resultate bei Verdünnungen constant bleiben. Die Ausführung ergiebt sich von selbst. (Chamäleon giebt mit Eisen bei jeder Verdünnung gleiche Zahlen; Jodlösung gegen Zinnchlorür, Jodwasserstoff gegen Eisenoxydsalze nicht.)

7. Man hat zu prüfen, ob die Resultate systematisch richtig sind, d. h. ob die angewandten Mengen der sich fällenden Körper im Atomverhältnisse stehen. (Silber gegen Chlor, arsenige Säure gegen Jod sind systematisch richtig, Bleioxydsalze gegen chromsaure Salze nicht.) Im

ersten Falle eignet sich die Methode zu einer systematischen, worin die titrirten Flüssigkeiten nach dem Atomgewicht hergestellt werden können.

Sind die Fällungen nicht systematisch richtig, so ist noch die Möglichkeit vorhanden, eine empirische titrirte Flüssigkeit darzustellen. Um dies zu ermitteln, stellt man sich $^1/_2$ Litre titrirter Zehntelflüssigkeit dar, indem man $^1/_{20}$ Atom des zu bestimmenden Körpers zu 500 CC. löst. Nun wägt man den zu bestimmenden Körper chemisch rein, ebenfalls im Atomgewicht ab, z. B. $^1/_{100}$ Atom, löst ihn und bestimmt mit der titrirten Flüssigkeit. $^1/_{100}$ Atom des Körpers würde 100 CC. der titrirten Flüssigkeit verbrauchen. Hat man mehr verbraucht, so berechnet man die Menge des Fällungsmittels aus der Zusammensetzung, und erfährt dadurch das Verhältniss beider Körper zu einander. In diesem Falle hat es keinen Zweck, das System beizubehalten, und man berechnet nun die Menge des fällenden Körpers, welche für 1 Grm. des zu bestimmenden genügt. Löst man die zehnfache Menge des fällenden Körpers zu 1 Litre, so wird der zu bestimmende zu 1 Grm. abgewogen, und die CC. sind nun Procente.

8. Es ist immer vorzuziehen, wenn der zu bestimmende Körper selbst gefällt wird. Bietet dieses aber keine deutliche Enderscheinung dar, so ist es oft möglich, den Körper mit einem zweiten zu fällen, der sich bestimmen lässt. So wird Kalk durch die mitgefällte Kleesäure mittelst Chamäleon, Phosphorsäure durch das mitgefällte Eisenoxyd bestimmt. Dabei ist vor Allem zu beachten, ob der Niederschlag eine constante Zusammensetzung hat, ob er sich im Fällungsmittel nicht löst, ob Verdünnung oder Erwärmung auf die Zusammensetzung keinen Einfluss haben.

Zuweilen liegt die Handhabe zur Bestimmung noch weiter. Der gefällte Körper kann mit einem dritten Körper behandelt eine Erscheinung geben, die zur Bestimmung geeignet ist. So giebt Zinkoxyd mit Kaliumeisencyanid einen Niederschlag von Zinkeisencyanid, der mit Jodkalium eine äquivalente Menge Jod frei macht, die selbst nun wieder mit unterschwefligsaurem Natron leicht bestimmt wird.

Die Sammlung und Mittheilung dieser Grundsätze bei Aufsuchung neuer maassanalytischer Methoden schien dadurch gerechtfertigt, weil sehr häufig Methoden auf einen oder zwei Versuche gestützt publicirt werden, die bei unserer Prüfung nicht stichhaltig sind, indem die Erfinder alle die Verhältnisse, welche durch Verdünnung, Erwärmung bedingt werden, gar nicht zum Gegenstand ihrer Untersuchung gemacht haben.

Anleitung

zum

Gebrauch der folgenden Tafel.

Die Tafel erleichtert die Berechnung, indem sie Multiplicationen in Additionen verwandelt.

Gesetzt, man habe zur Sättigung einer gewogenen Menge Pottasche 156,5 CC. Normalprobesäure verbraucht und wolle das dieser Menge entsprechende reine kohlensaure Kali berechnen. Wir finden kohlensaures Kali unter Nr. 10 der Tafel.

Darnach entsprechen

Normalprobeflüssigkeit	kohlens. Kali	
100 CC.	6,911 Grm.	(das Komma zwei Stellen rechts)
50 „	3,4555 „	(das Komma eine Stelle rechts)
6 „	0,41466 „	(das Komma unverändert)
0,5 „	0,034555 „	(das Komma eine Stelle links)
156,5 CC.	10,815715 Grm.	

T

der Multipla der in der fünften Colonne i

Die in der obersten Reihe befindlichen Zahlen 1 bis 9 bedeut

Die neben der Substanz stehenden Zahlen bedeuten die Gramme der in der Colon flüssigkeit in derselb

Laufende Nummer aus den Rubriken d. Paragr.	Namen der Substanz.	Normal oder 1/10 Normal.	1	2	3
1	Natrium	N	0,023	0,046	0,069
2	Natron, wasserleeres .	N	0,031	0,062	0,093
3	Natronhydrat	N	0,040	0,080	0,120
4	Trockn. kohlens. Natron	N	0,053	0,106	0,159
5	Kryst. kohlens. Natr. (10 Aq.)	N	0,143	0,286	0,429
6	Dopp. kohlens. Natr. (1 Aq.)	N	0,084	0,168	0,252
7	Kalium	N	0,03911	0,07822	0,11733
8	Kali	N	0,04711	0,09422	0,14133
9	Kalihydrat (1 Aq.) . .	N	0,05611	0,11222	0,16833
10	Kohlens. Kali, wasserleer	N	0,06911	0,13822	0,20733
11	Dopp. kohlens. Kali (1 Aq.)	N	0,10011	0,20022	0,30033
12	Ammoniak	N	0,017	0,034	0,051
13	Salmiak	N	0,05346	0,10692	0,16038
14	Calcium	N	0,020	0,040	0,060
15	Kalk	N	0,028	0,056	0,084
16	Kohlensaurer Kalk . .	N	0,050	0,100	0,150
17	Chlorcalcium	N	0,05546	0,11092	0,16638
18	Kryst. Chlorcalcium (6 Aq.)	N	0,10946	0,21892	0,32838
19	Schwefelsaurer Kalk .	N	0,068	0,136	0,204
20	Gyps (2 Aq.)	N	0,086	0,172	0,258
21	Salpetersaurer Kalk . .	N	0,082	0,164	0,246
22	Baryum	N	0,06859	0,13718	0,20577
23	Baryt	N	0,07659	0,15318	0,22977
24	Barythydrat (1 Aq.) .	N	0,08559	0,17118	0,25677
25	Barytkrystalle (9 Aq.) .	N	0,15759	0,31518	0,47277
26	Kohlensaurer Baryt . .	N	0,09859	0,19718	0,29577

f e l

len Rubriken der Paragraphen enthaltenen Zahlen.

Cubikcentimeter der Probeflüssigkeit; Aq. bedeutet Atom Wasser.

Namen der Substanz“ genannten Substanz, welche den Cubikcentimetern Probe-
Verticalcolonne entsprechen.

4	5	6	7	8	9
0,092	0,115	0,138	0,161	0,184	0,207
0,124	0,155	0,186	0,217	0,248	0,279
0,160	0,200	0,240	0,280	0,320	0,360
0,212	0,265	0,318	0,371	0,424	0,477
0,572	0,715	0,858	1,001	1,144	1,287
0,336	0,420	0,504	0,588	0,672	0,756
0,15644	0,19555	0,23466	0,27377	0,31288	0,35199
0,18844	0,23555	0,28266	0,32977	0,37688	0,42399
0,22444	0,28055	0,33666	0,39277	0,44888	0,50499
0,27644	0,34555	0,41466	0,48377	0,55288	0,62199
0,40044	0,50055	0,60066	0,70077	0,80088	0,90099
0,068	0,085	0,102	0,119	0,136	0,153
0,21384	0,26730	0,32076	0,37422	0,42768	0,48114
0,080	0,100	0,120	0,140	0,160	0,180
0,112	0,140	0,168	0,196	0,224	0,252
0,200	0,250	0,300	0,350	0,400	0,450
0,22184	0,27730	0,33276	0,38822	0,44368	0,49914
0,43784	0,54730	0,65676	0,76622	0,87568	0,98514
0,272	0,340	0,408	0,476	0,544	0,612
0,344	0,430	0,516	0,602	0,688	0,774
0,328	0,410	0,492	0,574	0,656	0,738
0,27436	0,34295	0,41154	0,48013	0,54872	0,61731
0,30636	0,38295	0,45954	0,53613	0,61272	0,68931
0,34236	0,42795	0,51354	0,59913	0,68472	0,77031
0,63036	0,78795	0,94554	1,10313	1,26072	1,41831
0,39436	0,49295	0,59154	0,69013	0,78872	0,88731

Die in der obersten Reihe befindlichen Zahlen 1 bis 9 bedeuten Cubikcentimeter d
in der Colonne „Namen der Substanz" genannten Substanz, welche d

Laufende Nummer aus den Rubriken d. Paragr.	Namen der Substanz.	Normal oder 1/10 Normal.	1	2	3
27	Chlorbaryum (wasserleer)	N	0,10405	0,20810	0,31215
28	Salpetersaurer Baryt . .	N	0,13059	0,26118	0,39177
29	Strontium	N	0,04367	0,08734	0,13101
30	Strontian	N	0,05167	0,10334	0,15501
31	Kohlensaurer Strontian .	N	0,07367	0,14734	0,22101
32	Chlorstrontium (wasserleer)	N	0,07913	0,15826	0,23739
33	Salpetersaurer Strontian	N	0,10567	0,21134	0,31701
34	Kohlenstoff	N	0,006	0,012	0,018
35	Kohlensäure	N	0,022	0,044	0,066
36	Zink	N	0,03253	0,06506	0,09759
37	Zinkoxyd	N	0,04053	0,08106	0,12159
38	Bittererde	N	0,02	0,04	0,06
39	Blei	N	0,10357	0,20714	0,31071
40	Bleioxyd	N	0,11157	0,22314	0,33471
41	Schwefelsaures Natron .	N	0,071	0,142	0,213
42	Glaubersalz (10 Aq.) . .	N	0,161	0,322	0,483
43	Schwefelsaures Kali . .	N	0,08711	0,1742	0,2613
44	Salzsäure	N	0,03646	0,07292	0,10938
45	Salpetersäure (wasserleer)	N	0,054	0,108	0,162
46	Schwefelsäure	N	0,040	0,080	0,120
47	Schwefelsäurehydrat . .	N	0,049	0,098	0,147
48	Saur. schwefels. Kali (1 Aq.)	N	0,13611	0,27222	0,40833
49	Saur. schwefels. Natr. (1 Aq.)	N	0,120	0,240	0,360
50	1/3 At. Thonerde . . .	N	0,0196	0,0392	0,0588
51	1/3 At. Kalialaun (24 Aq.)	N	0,1818	0,3636	0,5454
52	Essigsäure	N	0,051	0,102	0,153
53	Eisessig	N	0,060	0,120	0,180
54	Weinsäure (wasserleer) .	N	0,066	0,132	0,198
55	Kryst. Weinsäure . . .	N	0,075	0,150	0,225
56	Weinstein (1 Aq.) . . .	N	0,18811	0,37622	0,56433

robeflüssigkeit. Die neben der Substanz stehenden Zahlen bedeuten die Gramme der ubikcentimetern Probeflüssigkeit in derselben Verticalcolonne entsprechen.

4	5	6	7	8	9
0.41620	0,52025	0,62430	0,72835	0,83240	0,93645
0,52236	0,65295	0,78354	0,91413	1,04472	1,17531
0.17468	0,21835	0,26202	0,30569	0,34936	0,39303
0,20668	0,25835	0,31002	0,36169	0,41336	0,46503
0.29468	0,36835	0,44202	0,51569	0,58936	0,66303
0,31652	0,39565	0,47478	0,55391	0,63304	0,71217
0.42268	0,52835	0,63402	0,73969	0,84536	0,95103
0,024	0,030	0,036	0,042	0,048	0,054
0,088	0,110	0,132	0,154	0,176	0,198
0,13012	0,16265	0,19518	0,22771	0,26024	0,29277
0,16212	0,20265	0,24318	0,28371	0,32424	0,36477
0,08	0,10	0,12	0,14	0,16	0,18
0.41428	0,51785	0,62142	0,72499	0,82856	0,93213
0,44628	0,55785	0,66942	0,78099	0,89256	1,00413
0.284	0,355	0,426	0,497	0,563	0,639
0,644	0,805	0,966	1,127	1,288	1,449
0.3484	0,4355	0,5226	0,6097	0,6968	0,7839
0.14584	0,18230	0,21876	0,25522	0,29168	0,32814
0.216	0,270	0,324	0,378	0,432	0,486
0,160	0,200	0,240	0,280	0,320	0,360
0.196	0,245	0,294	0,343	0,392	0,441
0,54444	0,68055	0,81666	0,95277	1,08888	1,22499
0,480	0,600	0,270	0,840	0,960	1,080
0,0784	0,0980	0,1176	0,1372	0,1568	0,1764
0,7272	0,9090	1,0908	1,2726	1,4544	1,6362
0,204	0,255	0,306	0,357	0,408	0,459
0,240	0,300	0,360	0,420	0,480	0,540
0,264	0,330	0,396	0,462	0,528	0,594
0,300	0,375	0,450	0,525	0,600	0,675
0,75244	0,94055	1,12866	1,31677	1,50488	1,69299

Die in der obersten Reihe befindlichen Zahlen 1 bis 9 bedeuten Cubikcentimeter d
in der Colonne „Namen der Substanz" genannten Substanz, welche d

Laufende Nummer aus den Rubriken d. Paragr.	Namen der Substanz.	Normal oder 1/10 Normal.	1	2	3
57	Citronensäure (wasserleer)	N	0,060	0,120	0,180
58	Kryst. Citronensäure (1 Aq.)	N	0,069	0,138	0,207
59	Kleesäure (wasserleer) .	N	0,036	0,072	0,108
60	Kryst. Kleesäure (3 Aq.)	N	0,063	0,126	0,189
61	Kleesalz (3 Aq.)	N	0,14611	0,29222	0,43833
62	Vierf. kleesaur. Kali (3 Aq.)	N	0,21811	0,43622	0,65433
63	Essigäther	N	0,088	0,176	0,264
64	2 At. Eisen	1/10 N	0,0056	0,0112	0,0168
65	2 At. Eisenoxydul . . .	1/10 N	0,0072	0,0144	0,0216
66	1 At. Eisenoxyd . . .	1/10 N	0,008	0,016	0,024
67	2 At. kohlens. Eisenoxydul	1/10 N	0,0116	0,0232	0,0348
68	2 At. kryst. Eisenvitr. (7 Aq.)	1/10 N	0,0278	0,0556	0,0834
69	Manganhyperoxyd . . .	1/10 N	0,004357	0,008714	0,013071
70	Freier Sauerstoff . . .	1/10 N	0,0008	0,0016	0,0024
71	Wasserleere Kleesäure .	N	0,036	0,072	0,108
72	Kryst. Kleesäure . . .	N	0,063	0,126	0,189
73	Indigo	N	0,07415	0,14830	0,22245
74	2 At. Kupfer	N	0,06336	0,12672	0,19008
75	1 At. Kupferoxydul . .	N	0,07136	0,14272	0,21408
76	2 At. Kupferoxyd . . .	N	0,07936	0,15872	0,23808
77	2 At. tr. Kupfervitriol .	N	0,15936	0,31872	0,47808
78	2 At. kr. Kupfervitr. (5 Aq.)	N	0,24936	0,49872	0,74808
79	2 At. Eisen	1/10 N	0,0056	0,0112	0,0168
80	1 At. Eisenoxyd . . .	1/10 N	0,008	0,016	0,024
81	2 At. kryst. Eisenvitr. (7 Aq.)	1/10 N	0,0278	0,0556	0,0834
82	2 At. kr. schwefels. Eisenoxydul-Ammon. (6 Aq.)	1/10 N	0,0392	0,0784	0,1176
83	2 At. Kupfer	1/10 N	0,006336	0,012672	0,019008
84	1 At. Kupferoxydul . .	1/10 N	0,007136	0,014272	0,021408
85	2 At. Kupferoxyd . . .	1/10 N	0,007936	0,015872	0,023808

Probeflüssigkeit. Die neben der Substanz stehenden Zahlen bedeuten die Gramme der Kubikcentimetern Probeflüssigkeit in derselben Verticalcolonne entsprechen.

4	5	6	7	8	9
0,240	0,300	0,360	0,420	0,480	0,540
0,276	0,345	0,414	0,483	0,552	0,621
0,144	0,180	0,216	0,252	0,288	0,324
0,252	0,315	0,378	0,441	0,504	0,567
0,58444	0,73055	0,87666	1,02277	1,16888	1,31499
0,87244	1,09055	1,30866	1,52677	1,74488	1,96299
0,352	0,440	0,528	0,616	0,704	0,792
0,0224	0,0280	0,0336	0,0392	0,0448	0,0504
0,0288	0,0360	0,0432	0,0504	0,0576	0,0648
0,032	0,040	0,048	0,056	0,064	0,072
0,0464	0,0580	0,0696	0,0812	0,0928	0,1044
0,1112	0,1390	0,1668	0,1946	0,2224	0,2502
0,017428	0,021785	0,026142	0,030499	0,034856	0,039213
0,0032	0,0040	0,0048	0,0056	0,0064	0,0072
0,144	0,180	0,216	0,252	0,288	0,324
0,252	0,315	0,378	0,441	0,504	0,567
0,29660	0,37075	0,44490	0,51905	0,59320	0,66735
0,25344	0,31680	0,38016	0,44352	0,50688	0,57024
0,28544	0,35680	0,42816	0,49952	0,57088	0,64224
0,31744	0,39680	0,47616	0,55552	0,63488	0,71424
0,63744	0,79680	0,95616	1,11552	1,27488	1,43424
0,99744	1,24680	1,49616	1,74552	1,99488	2,24424
0,0224	0,0280	0,0336	0,0392	0,0448	0,0504
0,032	0,040	0,048	0,056	0,064	0,072
0,1112	0,1390	0,1668	0,1946	0,2224	0,2502
0,1568	0,1960	0,2352	0,2744	0,3136	0,3528
0,025344	0,031680	0,038016	0,044352	0,050688	0,057024
0,028544	0,035680	0,042816	0,049952	0,057088	0,064224
0,031744	0,039680	0,047616	0,055552	0,063488	0,071424

Die in der obersten Reihe befindlichen Zahlen 1 bis 9 bedeuten Cubikcentimeter
in der Colonne „Namen der Substanz" genannten Substanz, welche

Laufende Nummer aus den Rubriken d. Paragr.	Namen der Substanz.	Normal oder 1/10 Normal.	1	2	3
86	2 At. tr. Kupfervitriol .	1/10 N	0,015936	0,031872	0,047808
87	2 At. kr. Kupfervitr. (5 Aq.)	1/10 N	0,024936	0,049872	0,074808
88	Jod	1/10 N	0,0127	0,0254	0.0381
89	Jodkalium	1/10 N	0,016611	0,033222	0.049833
90	1/6 At. Jod	1/10 N	0,0021166	0,0042332	0,006349
91	2 At. unterschwefl. Säure	1/10 N	0,0096	0,0192	0,0288
92	2 At. unterschwefligsaur. Natron (5 Aq.)	1/10 N	0,0248	0,0496	0,0744
93	Chlor	1/10 N	0,003546	0,007092	0,010638
94	Brom	1/10 N	0,008	0,016	0,024
95	1/2 At. Cyan	1/10 N	0,0013	0,0026	0,0039
96	1/2 At. Cyankalium . .	1/10 N	0,0032555	0,0065110	0,009766
97	Schweflige Säure . . .	1/10 N	0,0032	0,0064	0,0096
98	1/2 At. Antimon	1/10 N	0,0061	0,0122	0,0183
99	1/2 At. Antimonoxyd . .	1/10 N	0,0073	0,0146	0.0219
100	Ferridcyankalium . . .	1/10 N	0,032933	0,065866	0.098799
101	2 At. Kupfer	1/10 N	0,006336	0,012672	0.019008
102	2 At. Kupferoxyd . . .	1/10 N	0,007936	0,015872	0.023808
103	1/6 At. Chlorsäure . . .	1/10 N	0,0012577	0,0025154	0.003773
104	1/6 At. chlorsaur. Kali .	1/10 N	0,0020428	0,0040856	0.006128
105	1/6 At. Jodsäure . . .	1/10 N	0,002783	0,005566	0.008349
106	1/6 At. jodsaures Kali .	1/10 N	0,003568	0.007176	0.01076
107	1/6 At. Bromsäure . . .	1/10 N	0,002	0,004	0.006
108	1/6 At. bromsaures Kali .	1/10 N	0,002785	0,005570	0,00835
109	2/3 At. Chrom	1/10 N	0,0016746	0,0033492	0.00502
110	1/3 At. Chromoxyd . .	1/10 N	0,002549	0,005098	0.007647
111	2/3 At. einf. chroms. Kali	1/10 N	0,00649	0,01298	0.01947
112	1/3 At. dopp. chroms. Kali	1/10 N	0,004919	0,009838	0,01475
113	2 At. Kobalt	1/10 N	0,005898	0,011796	0,01769
114	2 At. Kobaltoxydul . .	1/10 N	0,007498	0,014996	0,02249

beflüssigkeit. Die neben der Substanz stehenden Zahlen bedeuten die Gramme der ikcentimetern Probeflüssigkeit in derselben Verticalcolonne entsprechen.

4	5	6	7	8	9
,063744	0,079680	0,095616	0,111552	0,127488	0,143424
,099744	0,124680	0,149616	0,174552	0,199488	0,224424
,0508	0,0635	0,0762	0,0889	0,1016	0,1143
,066444	0,083055	0,099666	0,116277	0,132888	0,149499
,0084664	0,0105830	0,0126996	0,0148162	0,0169328	0,0190494
,0384	0,0480	0,0516	0,0672	0,0768	0,0864
.0992	0,1240	0,1488	0,1736	0,1984	0,2232
,014184	0,017730	0,021276	0,024822	0,028368	0,031914
,032	0,040	0,048	0,056	0,064	0,072
,0052	0,0065	0,0078	0,0091	0,0104	0,0117
,0130220	0,0162775	0,0195330	0,0227885	0,0260440	0,0292995
,0128	0,0160	0,0192	0,0224	0,0256	0,0288
.0244	0,0305	0,0366	0,0427	0,0488	0,0549
,0292	0,0365	0,0438	0,0511	0,0584	0,0657
.131732	0,164665	0,197598	0,230531	0,263464	0,296397
025344	0,031686	0,038016	0,044352	0,050688	0,057024
031744	0,039680	0,047616	0,055552	0,063488	0,071424
0060308	0,0062885	0,0075462	0,0088039	0,0100616	0,0113193
0081712	0,0102140	0,0122568	0,0142996	0,0163424	0,0183852
011132	0,013915	0,016698	0,019481	0,022264	0,025047
014352	0,017940	0,021528	0,025116	0,027704	0,032292
008	0,010	0,012	0,014	0,016	0,018
011140	0,013925	0,016710	0,019495	0,022280	0,025065
0066984	0,0083730	0,0100476	0,0117222	0,0133968	0,0150714
010196	0,012745	0,015294	0,017843	0,020392	0,022941
02596	0,03245	0,03894	0,04543	0,05192	0,05841
019676	0,024595	0,029514	0,034433	0,039352	0,044271
023592	0,029490	0,035388	0,041286	0,047184	0,053082
029992	0,039490	0,044988	0,052486	0,059984	0,067482

Die in der obersten Reihe befindlichen Zahlen 1 bis 9 bedeuten Cubikcentimeter
in der Colonne „Namen der Substanz" genannten Substanz, welche

Laufende Nummer aus den Rubriken d. Paragr.	Namen der Substanz.	Normal oder 1/10 Normal.	1	2	3
115	1 At. Kobaltoxyd . . .	1/10 N	0,008298	0,016596	0,024894
116	2 At. Nickel	1/10 N	0,0059	0,0118	0,0177
117	2 At. Nickeloxydul . .	1/10 N	0,0075	0,0150	0,0225
118	1 At. Nickeloxyd . . .	1/10 N	0,0083	0,0166	0,0249
119	3 At. Cer . . , . . .	1/10 N	0,0138	0,0276	0,0414
120	3 At. Ceroxydul . . .	1/10 N	0,0162	0,0324	0,0486
121	1 At. Ceroxydoxydul . .	1/10 N	0,0170	0,0340	0,0510
122	Chlor	1/10 N	0,003546	0,007092	0,01063
123	Bleichsalze als freies Chlor	1/10 N	0,003546	0,007092	0,01063
124	2 At. Cyan	1/10 N	0,0052	0,0104	0,0156
125	2 At. Cyanwasserstoff .	1/10 N	0,0054	0,0108	0,0162
126	2 At. Cyankalium . . .	1/10 N	0,013022	0,026044	0,03906
127	Chlor	1/10 N	0,003546	0,007092	0,01063
128	Chlorkalium	1/10 N	0,007457	0,014914	0,02237
129	Chlornatrium	1/10 N	0,005846	0,011692	0,01753
130	Chlorammonium . . .	1/10 N	0,005346	0,010692	0,01603
131	Chlorsilber	1/10 N	0,014343	0,028686	0,04302
132	Silber	1/10 N	0,010797	0,021594	0,03239
133	Quecksilberoxydul . . .	1/10 N	0,0208	0,0416	0,0624
134	Wasserleere Schwefelsäure	1/10 N	0,004	0,008	0,012
135	Schwefelsäurehydrat . .	1/10 N	0,0049	0,098	0,0147
136	Schwefels. Kali	1/10 N	0,008711	0,017422	0,02613
137	Schwefels. Natron . . .	1/10 N	0,0071	0,0142	0,0213
138	Blei	1/10 N	0,010357	0,020714	0,03107
139	Bleioxyd	1/10 N	0,011157	0,022314	0,03347
140	2 At. Jod	1/10 N	0,0254	0,0508	0,0762
141	2 At. Jodkalium . . .	1/10 N	0,033222	0,066444	0,0996
142	Schwefelwasserstoff . .	1/10 N	0,0017	0,0034	0,0051

robeflüssigkeit. Die neben der Substanz stehenden Zahlen bedeuten die Gramme der ubikcentimetern Probeflüssigkeit in derselben Verticalcolonne entsprechen.

4	5	6	7	8	9
0,033192	0,041490	0,049788	0,058086	0,066384	0,074682
0,0236	0,0295	0,0354	0,0413	0,0472	0,0531
0,0300	0,0375	0,0450	0,0525	0,0600	0,0675
0,0332	0,0415	0,0498	0,0581	0,0664	0,0747
0,0552	0,0690	0,0828	0,0966	0,1104	0,1242
0,0648	0,0810	0,0972	0,1134	0,1296	0,1458
0,0680	0,0850	0,1020	0,1190	0,1360	0,1530
0,014184	0,017730	0,021276	0,024822	0,028368	0,031914
0,014184	0,017730	0,021276	0,024822	0,028368	0,031914
0,0208	0,0260	0,0312	0,0364	0,0416	0,0468
0,0216	0,0270	0,0324	0,0378	0,0432	0,0486
0,052088	0,065110	0,078132	0,091154	0,104176	0,117198
0,014184	0,017730	0,021276	0,024822	0,028368	0,031914
0,029828	0,037285	0,044742	0,052199	0,059656	0,067113
0,023384	0,029230	0,035076	0,040922	0,046768	0,052614
0,021384	0,026730	0,032076	0,037422	0,042768	0,048114
0,057372	0,071715	0,086058	0,100401	0,114744	0,129087
0,043188	0,053985	0,064782	0,075579	0,086376	0,097173
0,0832	0,1040	0,1248	0,1456	0,1664	0,1872
0,016	0,020	0,024	0,028	0,032	0,036
0,0196	0,0245	0,0294	0,0343	0,0392	0,0441
0,034844	0,043555	0,052266	0,060977	0,069688	0,078399
0,0284	0,0355	0,0426	0,0497	0,0568	0,0639
0,041428	0,051785	0,062142	0,072499	0,082856	0,093213
0,044628	0,055785	0,066942	0,078099	0,089256	0,100413
0,1016	0,1270	0,1524	0,1778	0,2032	0,2286
0,128888	0,161110	0,193332	0,225554	0,257776	0,290007
0,00068	0,0085	0,0102	0,0119	0,0136	0,0153

Vollständige Apparate zur Maassanalyse.

Die Bearbeitung des vorliegenden Werkes gab zu der Erfindung derjenigen Methoden Veranlassung, welche für sich richtige und unter einander stimmende Apparate zu construiren erlaubten. Sämmtliche Raumgrössen beziehen sich auf das Repsold'sche Kilogramm (S. 35) mit Berücksichtigung der Correctionsgrössen von Schuhmacher und Repsold, und zwar ist die Einheit des Raumes derjenige Raum, den ein Gramm des genannten Kilogramms destillirtes Wasser bei 14° R. oder 17,5° Cent. einnimmt. Dadurch stimmen alle Apparate mit einander überein. Es ist überall der Grundsatz festgehalten worden, die Instrumente durch diejenige Operation zu graduiren, mit der sie bei der Anwendung gebraucht werden. So werden die Büretten und Pipetten durch Auslaufenlassen, die 1000, 500, 300 CC. Flaschen durch Einfüllen, die 100 CC. Flaschen durch Auslaufen graduirt.

Die Pipetten sind auf Abstrich oder Antupfen graduirt (S. 26).

Die 100 CC. Flaschen, welche zum Brechen von 300 CC. Flüssigkeit bestimmt sind, lassen schief gehalten und mit Anstrich 100 CC. auslaufen. Der Kreisstrich im Halse ist entsprechend mit A (Ausgiessen) oder mit E (Eingiessen) bezeichnet. Erfahrungsmässig finden sich in einem Centner sehr guter Glasröhren kaum ein halbes Pfund derselben, die ganz calibrisch sind. Dadurch entsteht eine Ungleichheit der Längen der einzelnen Cubikcentimeter. Dieselbe ist bis jetzt nur in der Art berücksichtigt worden, dass man von 10 zu 10 CC. an den Röhren ablas, und dann diese Entfernung in 50 (für 5tel CC.) oder in 100 gleiche Theile (für 10tel CC.) eintheilte. Dadurch sind die einzelnen CC. jeder Abtheilung einander gleich, dagegen ungleich jedem CC. der folgenden Abtheilung. Darnach fällt 5 CC. genau in die Mitte zwischen 0 und 10, und 15 CC. genau in die Mitte zwischen 10 und 20 CC. Es ist aber einleuchtend, dass, wenn die Länge 0 bis 10 nicht gleich der Länge 10

bis 20 ist, dass dann auch nicht die Zahlen 5 und 15 in der Mitte liegen können. Wollte man auch von 5 zu 5 CC. ablesen, so bliebe derselbe Vorwurf für die einzelnen 5 CC. jeder Abtheilung bestehen. Es wurde, um dies zu beseitigen, eine Theilmaschine construirt, welche durch das blosse Einstellen der Punkte 0, 10 und 20 CC. erlaubt, sämmtliche Unterabtheilungen richtig zu theilen, so dass bei einer stark conischen Röhre alle Entfernungen zweier Striche, selbst für 10tel CC., nach einer Seite hin proportional und richtig wachsen oder fallen. Während nach der allgemein üblichen Theilung nur die calibrischen Röhren richtig getheilt sein können, wird nach dieser Methode jede Röhre richtig getheilt hervorgehen.

Dr. Mohr.

		Thlr.	Sgr.
1) Quetschhahnbüretten, mit Ausflussspitze und elastischer Klemme montirt, bis 59 CC.		1	10
Dieselben von 60 bis 69 CC.	in 5tel CC.	1	12½
Dieselben von 70 bis 79 CC.	in 5tel CC.	1	15
Dieselben von 80 bis 89 CC.	in 5tel CC.	1	17½
Dieselben von 90 bis 99 CC.	in 5tel CC.	1	20
Dieselben von 100 bis 109 CC.	in 5tel CC.	2	
Dieselben von 110 bis 129 CC.	in 5tel CC.	2	5
Dieselben von 130 bis 150 CC.	in 5tel CC.	2	10
Dieselben bis 35 CC.	in 10tel CC.	1	10
Dieselben von 36 bis 50 CC.	in 10tel CC.	1	20
2) Quetschhahnbüretten zum Ab- und Zufluss (S. 13) mit 2 Quetschhähnen und Kautschukrohr bis 60 CC.		2	10
bis 80 CC.		2	20
3) Chamäleonbüretten mit Holzfuss, innerem Ausflussrohr und Blaserohr (S. 18, Fig. 26) in 5tel CC. getheilt,			
bis 35 CC.		1	20
36 bis 59 CC.		2	—
60 bis 79 CC.		2	10
80 bis 100 CC.		2	15
Mit Blasekugel (S. 20, Fig. 28) in 5tel CC. getheilt,			
60 bis 79 CC.		2	15
80 bis 100 CC.		2	25
4) Handpipetten zu 10 bis 12 CC. in 10tel CC.		—	15
Dieselben von 13 bis 20 CC.		—	20
Dieselben unter 10 CC.		—	7½
Dieselben zu 1 CC. in 100tel CC.		—	15
5) Vollpipetten zu Abstrich graduirt mit Kreisstrich im Halse,			
zu 100 CC.		—	20

	Thlr.	Sgr.
zu 50 CC.	—	15
zu 10 CC.	—	10
6) **Maassflaschen mit Kreisstrich im Halse,**		
zu 1000 CC.	1	—
zu 500 CC.	—	20
zu 300 CC.	—	15
zu 250 CC.	—	15
zu 200 CC.	—	15
zu 100 CC.	—	10
7) **Mischcylinder mit Glasstopfen** (S. 38, Fig. 59) von 10 zu 10 CC.	2	—
8) **Etagèren mit massiver, runder, dreifüssiger Porzellanplatte, eiserner Stange, zu 6 Büretten**	2	15
9) **Etagèren zu Pipetten** (S. 30, Fig. 49)	1	15
10) **Quetschhähne von Messing**	—	4
„ **von Horn**	—	4
11) **Kohlensäureverschluckungsröhre**	—	4
12) **Säurenachfliessröhre**	—	4
13) „ **montirt mit Quetschhahn**	—	10
14) **Vollständige Titrirapparate:**		
1) Etagère mit Porzellanfuss	2	15
2) 4 Büretten zu 5tel, 2 zu 10tel CC.	8	20
3) 1 Chamäleonbürette mit Blaserohr	2	—
4) 1 Mischcylinder	2	—
5) 1 Flasche zu 1000, 500, 300, 2 zu 100 CC.	2	25
6) 1 Pipette zu 100, 50, 2 zu 10 CC.	1	25
7) 1 Pipette zu 10 bis 12 CC. in 10tel	—	15
	20	10
15) **Detonationsröhren mit 2 eingeschmolzenen Platinspitzen, in 5tel CC. getheilt,**		
zu 80 CC.	2	10
zu 100 CC.	2	25
16) **Eine 100 CC. Flasche mit engem Halse, Kreisstrich im Halse für 100 Grm. dest. Wasser bei 14° R., Gegengewichtflasche = Flasche + 100 Grm., zur Bestimmung des specif. Gewichtes von Flüssigkeiten, mit 5 Decimalen**	1	15
17) **Aetherschüttelröhren für Apotheker, welche 100tel des Volums direct getheilt enthalten und $^1/_{200}$ abschätzen lassen, mit Holzfuss**	—	25

Verpackung besonders, für vollständige Titrirapparate Nr. 14, 1 Thlr.

Titrirte Lösungen und reine Substanzen zur Maassanalyse.

Zur Bequemlichkeit für Diejenigen, welche nicht mit den nöthigen Apparaten und Wagen versehen sind, werden von der unterzeichneten chemischen Fabrik die im Werke vorkommenden Maassflüssigkeiten vorräthig dargestellt und können von derselben im Wege des Handels bezogen werden. Da es hierbei vor Allem auf die möglichste Richtigkeit ankommt, so sind die Flüssigkeiten mit meinen eigenen Litreflaschen und mit vorher genau geprüften Substanzen dargestellt. Apparate und Flüssigkeiten zusammen können an mich oder an die genannte chemische Fabrik bestellt werden. Sie werden jedoch nicht zusammen verpackt.

Dr. Mohr.

	1 CC. =	per	Litre	Thlr.	Sgr.
1) Normalkleesäure	1/1000 Atom von jedem Alkali	„	„	—	10
2) Normalätzkali	1/1000 Atom von jeder Säure	„	„	—	10
3) Normalsalpetersäure	1/1000 Atom von jeder Erde	„	„	—	10
4) Normalschwefelsäure	1/1000 Atom von jedem Alkali	„	„	—	10
5) Normal-kohlensaures Natron, Urflüssigkeit zu Gay-Lussac's Methode	1/1000 Atom kohlensaures Natron	„	„	—	10
6) Normalschwefelsäure, nach Gay-Lussac auf Nr. 5 gestellt	1/1000 Atom kohlensaures Natron	„	„	—	10
7) Jodlösung	nach Gewicht bereitet 1/10000 Atom Jod	„	„	—	10
8) Normal-schwefels. Kupferoxyd-Ammoniak (nach Kieffer)	auf Normalsalpetersäure gestellt	„	„	—	10
9) Chamäleonlösung	(ohne Titre, stark)	„	„	—	15
10) Normalchlorbaryum	(1/1000 At. Schwefelsäure)	„	„	—	10
11) Zehntel-Arseniklösung	1/10000 Atom Sauerstoff, Chlor, Jod etc.	„	„	—	10
12) Zehntel-Chromlösung	1/10000 Atom Sauerstoff etc.	„	„	—	10
13) Zehntel-Kochsalzlösung	(= 1/10000 At. Silber)	„	„	—	10
14) Zehntel-Silberlösung	= 1/10000 At. Chlor, Brom etc.	„	„	1	15

	1 CC. =	per Litre	Thlr.	Sgr.
15) Zehntel-Kupfervitriol-lösung	$^2/_{10000}$ At. Cyan	„ „	—	10
16) Zehntel-salpetersaure Quecksilberoxydlösung	$^1/_{10000}$ At. Kochsalz	„ „	—	15
17) Zehntelschwefelsaure Eisenoxyd-Ammoniak-lösung	0,010 Grm. Phosphorsäure	„ „	—	10
18) Zehntel-schwefelsaure Kalilösung	$^1/_{10000}$ At. Bleioxyd	„ „	—	10
19) Zehntel-Sublimatlösung	($^2/_{10000}$ At. Jod)	„ „	—	10
20) Zehntel-unterschweflig-saure Natronlösung	$^1/_{10000}$ At. Jod	„ „	—	10
21) Chlorpalladiumlösung	(0,001 Grm. Jod)	„ „	—	20
22) Jodkaliumlösung	(0,001 Grm. Jod)	„ „	—	10
23) $^3/_{10}$ essigsaure Bleioxyd-lösung	$^1/_{10000}$ At. Phosphorsäure	„ „	—	10
24) Essigsaure Eisenoxyd-lösung	$^1/_{10000}$ At. Phosphorsäure	„ „	—	15
25) Empirische ammoniakalische Kupferlösung, 10 Grm. Kupfer im Litre	0,010 Grm. Kupfer	„ „	—	15
26) Salpetersaure Quecksilberoxydlösung	0,010 Grm. Harnstoff	„ „	—	20
27) Haltbare Stärkelösung mit Chlorzink bereitet		„ „	—	10
28) Reines geschmolzenes doppelt-chromsaures Kali		per Zoll-Pfd.	1	—
29) „ schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak .		„ „	—	12
30) Reine krystallisirte Kleesäure		„ „	1	—
31) Reines Zinnchlorür		„ „	—	15
32) Zinnchlorür-Chlorammonium		„ „	—	15
33) Reines sublimirtes Jod	nach Handelspreis schwankend	„ „	4	15
34) „ Jodkalium		„ „	4	—
35) Krystallisirtes Eisenchlorid mit 12 At. Wasser		„ „	1	—
36) Schwefelsaures Eisenoxyd-Ammoniak		„ „	—	15
37) Chamäleonmasse		„ „	1	15
38) Reines salpetersaures Silberoxyd		„ „	24	—
39) Reiner Harnstoff		1 Loth	1	—
40) Rhodankalium		1 „	—	15
41) Doppeltweinsaures Natron		1 Zoll-Pfund	1	10
42) Weinsaures Kupferoxyd		1 „	2	10
43) Künstliches Manganhyperoxydhydrat . .		1 „	1	10
44) Uranoxyd, gelbes		1 Loth	—	10
45) „ schwarzes		1 „	—	15
46) Unterschwefligsaures Natron		1 Zoll-Pfund	—	10
47) Reines Kaliumeisencyanid		1 „	3	—

			Thlr.	Sgr.
48)	Reines Kaliumeisencyanür	1 Zoll-Pfund	1	—
49)	Gallussäure	1 „	4	15
50)	Reine Molybdänsäure	1 „	6	—
51)	Pikrinsalpetersäure	1 Loth	—	25
52)	Reiner gefällter kohlensaurer Kalk	1 Zoll-Pfund	—	20
53)	„ „ „ Baryt	1 „	2	—
54)	Geschmolzenes chromsaures Bleioxyd	1 „	1	15
55)	Paraffin	1 „	2	—
56)	Reines Chlorbaryum	1 „	—	10
57)	„ Chlornatrium	1 „	—	10
58)	„ Quecksilberoxyd	1 „	2	—
59)	„ Chlorstrontium	1 „	—	12
60)	Reiner Traubenzucker	1 „	—	10

Chemische Fabrik von

Friedrich Nienhaus & Comp.

bei Coblenz.

Alphabetisches Register.

D.

E.

F.

G.

H.

I.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

Z.

